

Shoji YASUDA
March 30, 2004
BSKB
(703) 205-8000
2870-0275 PUSI
1 of 1

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 3 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 5 1 2 2
Application Number:

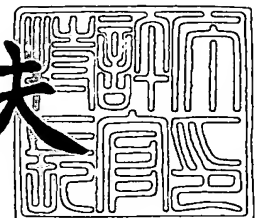
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 9 5 1 2 2]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 1 4 8 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 A31206J

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/06501

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 安田 庄司 様

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 石垣 邦雄 様

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 110000109

 【氏名又は名称】 特許業務法人特許事務所サイクス

 【代表者】 今村 正純

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 170347

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0205141

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に少なくとも 1 層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該支持体がフィラーを含むことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項 2】 前記フィラーのアスペクト比が 50～10000 であり、厚みが 0.5～5 nm であることを特徴とする請求項 1 に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項 3】 対数露光量 (x 軸) と光学濃度 (y 軸) の単位長の等しい直交座標軸上に示される特性曲線において、光学濃度 0.1～1.5 におけるガンマーが 4.0 以上である特性曲線を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はハロゲン化銀写真感光材料、特に写真製版工程に用いられるハロゲン化銀感光材料および IC プリント基板写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

今日の高度情報社会をハード面から支えているのは集積回路 (IC) である。IC が使われる理由は、高速性、高信頼性、低電力性、低価格性、高機能性、軽量・小型などの特徴を備えているためといえる。ところで、写真感光材料、例えば、印刷製版感光材料、なかでも IC プリント基板用途の場合は、とりわけ、高信頼性を要求され、その一翼を担わされている。例えば、コンピューター支援デザイン (CAD) の助けを借りて、回路図を作製し、これを写真感光材料に等倍で、或いは縮小して撮影し、現像、定着してネガを作製する。通常水銀灯を光源に用い、このネガをマスクとして、レジストを塗布した銅板 (或いは銅箔) に、密着露光、或いは縮小投影露光して、水銀灯から出る紫外線によって、レジスト

を化学変化させる。レジストにはネガ形とポジ形があり、前者は紫外線の当たった部分が次の現像工程でも溶けずに残り、当たらなかった部分は現像液に溶けてしまうタイプのものであり、ポジ形はこの逆のタイプのものである。何れにしろ、写真感光材料のネガをマスクとして、レジストを塗布した銅板（或いは銅箔）に、密着露光、或いは縮小投影露光する場合、写真感光材料のネガ像の再現性（現像処理での安定性）およびネガ像の作製後からの経時による寸法安定性が重要である。

【0003】

グラフィックアーツ分野の写真製版工程では、連続調の写真画像を、画像の濃淡を網点面積の大小によって表現するいわゆる網点画像に変換して、これに文字や線画を撮影した画像と組み合わせて印刷原版を作る方法が行われている。このような用途に用いられるハロゲン化銀写真感光材料には、文字、線画、網点画像の再現性を良好にするために、画像部と非画像部を明瞭に区別しうる超硬調な写真特性を有することが求められてきた。このような超硬調な写真特性を有するハロゲン化銀写真感光材料は、軟調なものに比べ、レーザー露光をした場合に同じ網%を与える露光量で濃度が高くなる（実技濃度が高いという）特性を有しているため、ICプリント基板用途ではレジストへの露光適性が飛躍的に向上することになる。

【0004】

このような要望に応えるシステムとして、塩臭化銀からなるハロゲン化銀写真感光材料を、亜硫酸イオンの有効濃度をきわめて低くしたヒドロキノン現像液で処理することにより、高コントラストを有する画像を形成する、いわゆるリス現像方式が知られている。しかし、この方式では現像液中の亜硫酸イオン濃度が低いため、現像液が空気酸化に対してきわめて不安定であり、液活性を安定に保つために現像液を多量に補充しなければならなかった。

【0005】

リス現像方式の画像形成の不安定性を解消し、良好な保存安定性を有する現像液で処理することによって超硬調な写真特性を得る画像形成システムとして、例えば特許文献1～13等を開示されるシステムが挙げられる。これらは、ヒドラ

ジン誘導体を添加した表面潜像型のハロゲン化銀写真感光材料を、亜硫酸保恒剤を 0.15 mol/L 以上含む $\text{pH } 11.0 \sim 12.3$ のヒドロキノン／メトールあるいはヒドロキノン／フェニドンを現像主薬とする現像液で処理し、ガンマーが 10 を超える超硬調のネガ画像を形成するシステムである。この方法によれば超硬調で、実技濃度の高い写真特性が得られ、現像液中に高濃度の亜硫酸塩を添加することができるので、現像液の空気酸化に対する安定性は従来のリス現像液に比べて飛躍的に向上する。

【0006】

ヒドラジン誘導体により十分に超硬調な画像を形成させるためには、 pH が 11 以上、通常は 11.5 以上の現像液で処理することが必要であった。高濃度の亜硫酸保恒剤によって現像液の安定性を高めることを可能にしたとはいえ、超硬調な写真画像を得るためには上述のような pH 値の高い現像液を用いることが必要であり、保恒剤があっても現像液は空気酸化されやすく不安定なため、さらなる安定性の向上を求めてより低い pH で超硬調画像を実現する工夫が試みられてきた。

例えば、特許文献 14～22 には、 $\text{pH } 11.0$ 未満の現像液を用いて実技濃度の高い超硬調な画像を得るために、高活性なヒドラジン誘導体および造核促進剤を用いる方法が開示されている。しかし、このような画像形成システムに用いられるハロゲン化銀写真感光材料は処理液が疲労することにより、ヒドラジン誘導体および造核促進剤の活性が変化し、感度の変動する等の処理安定性の問題を抱えており、特に、IC プリント基板写真感光材料には実技濃度が高く、安定な画像形成システムが切望されていた。

【0007】

一方、ハロゲン化銀写真感光材料は一般的に、トリアセチルセルロースに代表される繊維素系ポリマーと、ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステル系ポリマーからなるプラスチックフィルム支持体上に、少なくとも 1 層の写真感光層を塗布することによって製造されている。ポリエチレンテレフタレートフィルムは、優れた機械的性質、寸度安定性、および高い生産性を持っているためトリアセチルセルロースに替わりうるものと考えられ、明室、スキャナー、フ

ァクシミリ、ＩＣプリント基板用等のハロゲン化銀写真感光材料に使用されている。しかし、ポリエチレンテレフタレートフィルムは、環境湿度における吸水、脱水で長さが変化し、寸法安定性は不十分である。これを改良するための技術として、特許文献２３等には、支持体の吸湿による寸法変化を小さくするためにポリ塩化ビニルのバリア層を設ける技術が開示されている。しかし、ポリ塩化ビニリデンの層を支持体に設けた場合には、長期間の保存により徐々に脱塩素化が進みそのために画像が黄変する、さらには長時間の経時では寸法変化が起こる等の問題があった。このため、湿度変化による寸法変化の起こらない技術が求められていた。

【０００８】

- 【特許文献１】 米国特許第４，１６６，７４２号明細書
- 【特許文献２】 米国特許第４，１６８，９７７号明細書
- 【特許文献３】 米国特許第４，２２１，８５７号明細書
- 【特許文献４】 米国特許第４，２２４，４０１号明細書
- 【特許文献５】 米国特許第４，２４３，７３９号明細書
- 【特許文献６】 米国特許第４，２６９，９２２号明細書
- 【特許文献７】 米国特許第４，２７２，６０６号明細書
- 【特許文献８】 米国特許第４，３１１，７８１号明細書
- 【特許文献９】 米国特許第４，３３２，８７８号明細書
- 【特許文献１０】 米国特許第４，６１８，５７４号明細書
- 【特許文献１１】 米国特許第４，６３４，６６１号明細書
- 【特許文献１２】 米国特許第４，６８１，８３６号明細書
- 【特許文献１３】 米国特許第５，６５０，７４６号明細書
- 【特許文献１４】 米国特許第４，２６９，９２９号明細書（特開昭６１－２６
７７５９号公報）
- 【特許文献１５】 米国特許第４，７３７，４５２号明細書（特開昭６０－１７
９７３４号公報）
- 【特許文献１６】 米国特許第５，１０４，７６９号明細書
- 【特許文献１７】 米国特許第４，７９８，７８０号明細書

【特許文献 18】 特開平 1-179939 号公報

【特許文献 19】 特開平 1-179940 号公報

【特許文献 20】 米国特許第 4,998,604 号明細書

【特許文献 21】 米国特許第 4,994,365 号明細書

【特許文献 22】 特開平 8-272023 号公報

【特許文献 23】 特開昭 63-304249 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

これらの従来技術の問題点を考慮して、本発明は、安定な処理システムにおいて寸法安定性が良好なハロゲン化銀写真感光材料を提供することを目的とした。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者は鋭意検討を重ねた結果、支持体上に少なくとも 1 層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該支持体が、フィラーを含むことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料を見出して、本発明に到達した。該フィラーはアスペクト比が 50~10000 であり、かつ厚みが 0.5~5 nm であることが好ましい。また、本発明のハロゲン化銀写真感光材料では、対数露光量 (x 軸) と光学濃度 (y 軸) の単位長の等しい直交座標軸上に示される特性曲線において、光学濃度 0.1~1.5 におけるガンマーが 4.0 以上である特性曲線を有することが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下において、本発明のハロゲン化銀写真感光材料について詳細に説明する。なお、本明細書において「~」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を意味する。

【0012】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、支持体がフィラーを含むことを特徴とする。

本発明において、支持体に含まれるフィラーとしては、特に、粘土化合物、膨

潤性鉱物等に有機オニウムイオンを作用させて得られる化合物（以下、「有機オニウム処理化合物」ともいう）を用いることが好ましい。

有機オニウムイオンで処理された粘土化合物、膨潤性鉱物等は、処理前の粘土化合物、膨潤性鉱物等が有している、層が多層積層した μm サイズの凝集構造とは全く異なる構造を有する。即ち、粘土化合物や膨潤性鉱物等は、有機オニウムイオンで処理すると、樹脂との親和性を有する有機オニウムイオンが層間に導入される。これにより、有機オニウムイオンで処理された粘土化合物、膨潤性鉱物等は、層間が拡大し、樹脂中で非常に細かく互いに独立した薄片状に分散することができ、極めて優れた分散性を示す。本発明では、特に、上記厚みおよびアスペクト比を有するフィラーとして、有機オニウム処理化合物を用いると、薄片状のフィラーを良好に分散させることができ、表面平滑性に優れた非磁性支持体を得ることができる。

【0013】

上記の粘土化合物、膨潤性鉱物等は、主として酸化ケイ素の四面体シートと、主として金属水酸化物の八面体シートからなり、スメクタイト族粘土および膨潤性雲母、膨潤性バーミキュライト等が挙げられる。

前記のスメクタイト族粘土は、一般式： $X_{0.2\sim0.6}Y_2\sim3Z_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ （ただし、XはK、Na、 $1/2Ca$ 、および $1/2Mg$ から成る群より選ばれる1種以上であり、YはMg、Fe、Mn、Ni、Zn、Li、Al、およびCrから成る群より選ばれる1種以上であり、ZはSi、およびAlから成る群より選ばれる1種以上である。尚、 H_2O は層間イオンと結合している水分子を表すが、nは層間イオンおよび相対湿度に応じて著しく変動する）で表され、天然または合成されたものである。該スメクタイト族粘土の具体例としては、例えば、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、鉄サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイト、およびベントナイト等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

【0014】

また、膨潤性雲母は、一般式： $X_{0.5\sim1.0}Y_2\sim3(Z_4O_{10})(F, OH)_2$ （ただし、XはLi、Na、K、Rb、Ca、Ba、およびSrから成る群より選ば

れる1種以上であり、YはMg、Fe、Ni、Mn、Al、およびLiから成る群より選ばれる1種以上であり、ZはSi、Ge、Al、Fe、およびBから成る群より選ばれる1種以上である。)で表され、天然または合成されたものである。これらは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、および水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質を有する物であり、例えば、Li型テニオライト、Na型テニオライト、Li型四ケイ素雲母、およびNa型四ケイ素雲母等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。さらに、膨潤性バーミキュライトには3八面体型と2八面体型があり、一般式： $(Mg, Fe, Al)_2 \sim 3(Si_{4-X}Al_X)O_{10}(OH)_2 \cdot (M^+, 1/2 M^{2+})_X \cdot nH_2O$ (ただし、MはNaおよびMg等のアルカリまたはアルカリ土類金属の交換性陽イオン、 $X=0.6 \sim 0.9$ 、 $n=3.5 \sim 5$ である)で表される。

【0015】

前記の粘土化合物、膨潤性鉱物等は、単独または2種以上組み合わせて使用することができる。粘土化合物、膨潤性鉱物等の結晶構造は、c軸方向に規則正しく積み重なった純粋度が高いものが望ましいが、結晶周期が乱れ、複数種の結晶構造が混じり合った、いわゆる混合層状鉱物も使用され得る。

【0016】

本発明に用いられる有機オニウムイオンとは、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、スルホニウムイオン、複素芳香族環由来のオニウムイオンに代表される構造を有するものである。オニウムイオンを存在させることにより負に帯電した粘土化合物等の層間に、分子間力の小さい有機構造を導入し、粘土化合物等と樹脂との親和性を高めることができる。有機オニウムイオンとしては、ラウリルアミンイオンやミリスチルアミンイオン等のアルキルアミンイオンやジエチルメチル(ポリプロピレンオキシド)、アンモニウムイオンや、ジメチルビス(ポリエチレングリコール)アンモニウムイオン等のアルキル基とグリコール鎖を併有したアンモニウムイオン等が挙げられる。

【0017】

本発明において、層状珪酸塩化合物に有機オニウムイオンを供給するために用いられる化合物としては、例えば、アンモニウムイオン供給源として、テトラエ

チルアンモニウムクロリド、 n -ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ジメチルジステアリルアンモニウムクロリドを用いることができ、ホスホニウムイオン供給源として、エチルトリフェニルホスホニウムクロライド、テトラ- n -ブチルホスホニウムブロマイド、テトラエチルホスホニウムブロマイドを用いることができ、スルホニウムイオン供給源として、トリメチルスルホニウムアイオダイド、トリフェニルスルホニウムブロマイドを用いることができる。

【0018】

このような有機オニウムイオンで処理された粘土化合物等は、有機オニウムイオンを負の層格子および交換可能なカチオンを含有する層状粘土鉱物と反応させる公知の技術（特公昭61-5492号公報、特開昭60-42451号公報等）により製造することができる。

【0019】

本発明に用いることのできる支持体としては、例えば、二軸延伸を行ったポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、芳香族ポリアミド、ポリベンズオキシダゾール、ガラス板、セルロースアセテート、セルロースナイトレート、等の公知のものが使用できる。好ましくは、ポリエチレンテレフタレートであり、ポリエステルフィルムを挙げることができる。これらの支持体は、それぞれハロゲン化銀写真感光材料の使用目的に応じて適宜選択される。

また、特開平7-234478号公報、および米国特許第5,558,979号明細書に記載のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体からなる支持体も好ましく用いられる。これらの支持体は、あらかじめコロナ放電、プラズマ処理、易接着処理、熱処理などを行ってもよい。

【0020】

また本発明に用いることのできる支持体の乳剤層塗布面側の中心面平均粗さ（JIS B0660-1998、ISO 4287-1997）は、カットオフ値0.25mmにおいて2~10nm、好ましくは3~9nmの範囲であることが好ましく、支持体の両面の粗さは異なってもよい。本発明のハロゲン化銀写真感光材料における支持体の好ましい厚みは、3~80 μ mである。

【0021】

本発明において、支持体を調製する方法は、前記アスペクト比および厚みを有するフィラーを支持体を構成する樹脂に添加し、分散する以外、特に限定されないが、長手方向、幅方向の力学的強度を調整することが好ましい。具体的には、前記アスペクト比および厚みを有するフィラーを分散した樹脂をフィルム状に形成（製膜）する際に、長手方向、幅方向を適度に延伸する方法を用いることが好ましい。本発明で用いる支持体のヤング率は長手方向、横方向ともに4400～15000MPa、好ましくは5500～11000MPaであることが好ましく、長手方向、横方向のヤング率はそれぞれ異なっても良い。

【0022】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料において、用いられる支持体に含まれるフィラーのアスペクト比は、50～10000であることが好ましい。より好ましくは60～5000であり、さらに好ましくは70～1000である。ここで、「アスペクト比」とは、フィラーの平均粒子サイズと厚みとの比（平均粒子サイズ／厚み）をいう。アスペクト比が50未満では、板状粒子による効果が得られず、アスペクト比が10000を超えると、支持体表面が粗面化する傾向がある。

【0023】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料において、用いられる支持体に含まれるフィラーの厚みは、0.5～5nmであることが好ましい。より好ましくは0.7～4nmであり、さらに好ましくは0.8～2nmである。フィラーの厚みが0.5nm未満では、板状粒子としてはもはや存在し得ず、フィラーの厚みが5nmを超えると、支持体表面が粗面化する傾向がある。

【0024】

上記フィラーの平均粒子サイズは、25～10000nmであることが好ましい。この範囲内であれば、板状粒子による効果を得ることができ、かつ表面平滑性に優れた支持体を得ることができる。

【0025】

本発明において、支持体に含まれるフィラーの材質には特に限定はなく、上記

厚みとアスペクト比を満たすものであれば使用することができる。具体的には、粘土化合物、膨潤性鉱物等をそのままあるいは有機化合物で被覆して使用することができる。

【0026】

本発明において、支持体に含まれるフィラーの厚みおよびアスペクト比は、フィラーとして有機化合物で被覆された粘土化合物や膨潤性鉱物等を使用する場合、粘土化合物等を有機化合物で被覆する際に、例えばホモミキサーのような高剪断が掛けられる分散機で粒子を分散することにより調整することができる。

【0027】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤用のハロゲン化銀には、特に制限はない。塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、沃塩臭化銀、沃臭化銀を用いることができるが、塩化銀 30 mol % 以上を含有する塩臭化銀、沃塩臭化銀を用いることが好ましい。ハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、十四面体、八面体、不定型、板状いずれでもよいが、立方体が好ましい。ハロゲン化銀の平均粒子サイズは $0.1 \mu\text{m} \sim 0.7 \mu\text{m}$ が好ましいが、より好ましくは $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。また、 $\left| \frac{\text{（粒子サイズの標準偏差）}}{\text{（平均粒子サイズ）}} \right| \times 100$ で表される変動係数は 15 % 以下であることが好ましく、10 % 以下の粒子サイズ分布の狭いものがより好ましい。

ハロゲン化銀粒子は内部と表層が均一な単一相からなっているてもよいし、互いに異なる相からなっているてもよい。また粒子内部あるいは表面にハロゲン組成の異なる局在層を有しているてもよい。

【0028】

本発明に用いられる写真乳剤は、P. Glafkides 著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel社刊、1967年)、G. F. Dufin 著 Photographic Emulsion Chemistry (The Forcal Press刊、1966年)、V. L. Zelikman et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Forcal Press刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。

すなわち、酸性法、中性法等のいずれを用いてもよい。また、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる方法としては、片側混合法、同時混合法、それらの

組み合わせなどのいずれを用いてもよい。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法（いわゆる逆混合法）を用いることもできる。

【0029】

同時混合法の1つの形式としてハロゲン化銀が生成する液相中の pAg を一定に保つ方法、すなわち、いわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。特に、アンモニア、チオエーテル、四置換チオ尿素等のいわゆるハロゲン化銀溶剤を使用して粒子形成させることが好ましい。ハロゲン化銀溶剤としてより好ましいのは四置換チオ尿素化合物であり、特開昭53-82408号公報、同55-77737号公報に記載されている。好ましいチオ尿素化合物はテトラメチルチオ尿素、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジンチオンである。ハロゲン化銀溶剤の添加量は用いる化合物の種類および目的とする粒子サイズ、ハロゲン組成により異なるが、ハロゲン化銀 1mol あたり $10^{-5} \sim 10^{-2}\text{mol}$ が好ましい。

【0030】

コントロールド・ダブルジェット法およびハロゲン化銀溶剤を使用した粒子形成方法では、結晶型が規則的で粒子サイズ分布の狭いハロゲン化銀乳剤を作るのが容易であり、本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤を作るのに有用な手段である。

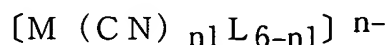
また、粒子サイズを均一にするためには、英国特許第1,535,016号明細書、特公昭48-36890号公報、同52-16364号公報に記載されているように、硝酸銀やハロゲン化アルカリの添加速度を粒子成長速度に応じて変化させる方法や、英国特許第4,242,445号明細書、特開昭55-158124号公報に記載されているように水溶液の濃度を変化させる方法を用いて、臨界飽和度を超えない範囲において早く成長させることが好ましい。

【0031】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、シアン化物配位子を1個以上含有する金属錯体をハロゲン化銀中に銀 1mol 当たり、 $1 \times 10^{-6}\text{mol}$ 以上含有することが好ましい。ハロゲン化銀中に銀 1mol 当たり、 $5 \times 10^{-6}\text{mol} \sim 1 \times 10^{-2}\text{mol}$ 含有することが好ましい。さらには、ハロゲン化銀中に銀 1mol

1 当たり、 $5 \times 10^{-6} \text{mol} \sim 5 \times 10^{-3} \text{mol}$ 含有することが特に好ましい。

本発明に用いられるシアン化物配位子を 1 個以上含有する金属錯体は水溶性錯塩の形で添加される。特に好ましいものとして、以下の式で示される六配位錯体が挙げられる。

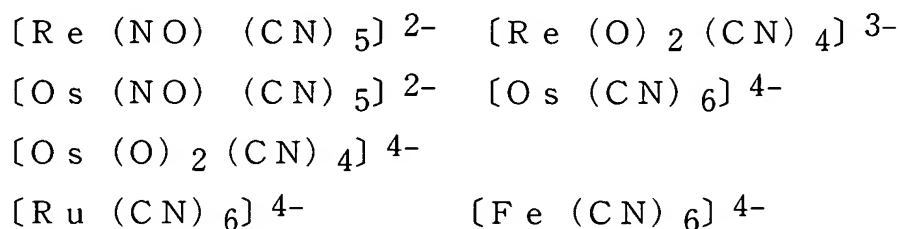


ここで M は V ～ VIII 族に属する金属を表し、特に Ru、Re、Os、Fe が好ましい。L はシアン化合物以外の配位子を表し、ハロゲン化物配位子、ニトロシル配位子、チオニトロシル配位子などが好ましい。n1 は 1 ～ 6 を表し、n は 0、1、2、3 または 4 を表す。n1 は 6 であることが好ましい。この場合、対イオンは重要性を持たず、アンモニウムまたはアルカリ金属イオンが用いられる。

以下に本発明に用いられる錯体の具体例を示すが、本発明で用いることができる錯体はこれらに限定されるものではない。

【0032】

【化 1】



【0033】

本発明に用いられる金属錯体は、ハロゲン化銀粒子中のどこに存在していてもよいが、ハロゲン化銀結晶の内部に存在することが好ましい。各ハロゲン化銀結晶の銀の 99 mol % 以下、好ましくは 95 mol % 以下、さらには 0 ～ 95 mol % が含まれている内部に存在することが最も好ましい。このためには、後述する実施例のように、感光性ハロゲン化銀粒子の形成を多層的に行うことが好ましい。

【0034】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、シアン化合物配位子を 1 個以上含有する金属錯体の他に、高コントラストおよび低カブリを達成するために、ロジウム化合物、イリジウム化合物、レニウム化合物、ルテニウム化合物、オスミニウ

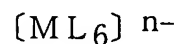
ム化合物などを含有することが好ましい。

【0035】

本発明に用いられるロジウム化合物として、水溶性ロジウム化合物を用いることができる。例えば、ハロゲン化ロジウム (I I I) 化合物、またはロジウム錯塩で配位子としてハロゲン、アミン類、オキザラト、アコ等を持つもの、例えば、ヘキサクロロロジウム (I I I) 錯塩、ペンタクロロアコロジウム錯塩、テトラクロロジアコロジウム錯塩、ヘキサブロモロジウム (I I I) 錯塩、ヘキサアミンロジウム (I I I) 錯塩、トリザラトロジウム (I I I) 錯塩等が挙げられる。これらのロジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、ロジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液 (例えば塩酸、臭酸、フッ酸等)、あるいはハロゲン化アルカリ (例えば K C l、N a C l、K B r、N a B r 等) を添加する方法を用いることができる。水溶性ロジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめロジウムをドーピングしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

【0036】

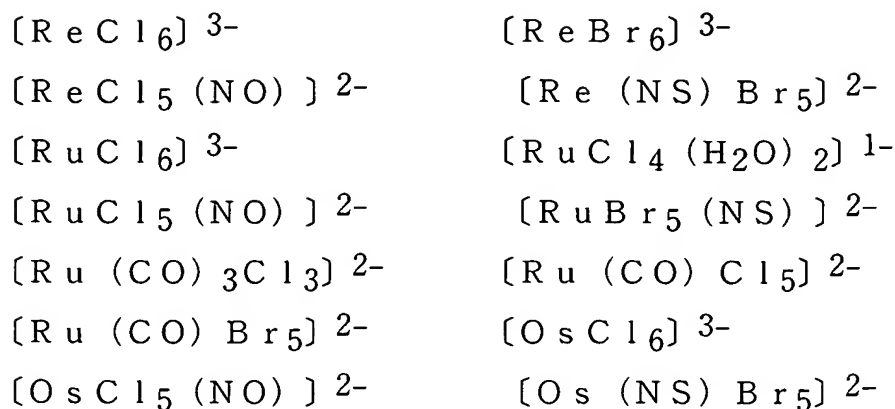
本発明に用いられるレニウム、ルテニウム、オスミニウムは特開昭 63-2042 号公報、特開平 1-285941 号公報、同 2-20852 号公報、同 2-20855 号公報等に記載された水溶性錯塩の形で添加される。特に好ましいものとして、以下の式で示される六配位錯体が挙げられる。



ここで M は R u、R e、または O s を表し、L は配位子、n は 0、1、2、3 または 4 を表す。この場合、対イオンは重要性を持たず、アンモニウムまたはアルカリ金属イオンが用いられる。また好ましい配位子としてはハロゲン化物配位子、ニトロシル配位子、チオニトロシル配位子等が挙げられる。以下に本発明に用いられる錯体の具体例を示すが、本発明で用いることができる錯体はこれらに限定されるものではない。

【0037】

【化 2】

**【0038】**

これらの化合物の添加量はハロゲン化銀 1 mol 当り $1 \times 10^{-9} \text{ mol} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol}$ の範囲が好ましく、特に好ましくは $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol}$ である。

本発明に用いられるイリジウム化合物としては、ヘキサクロロイリジウム、ヘキサブロモイリジウム、ヘキサアンミンイリジウム、ペンタクロロニトロシルイリジウム等が挙げられる。

【0039】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は化学増感されることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、貴金属増感法などの知られている方法を用いることができ、単独または組み合わせて用いられる。組み合わせて使用する場合には、例えば、硫黄増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法と金増感法、硫黄増感法とテルル増感法と金増感法などが好ましい。

【0040】

本発明に用いられる硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、40℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。硫黄増感剤としては公知の化合物を使用することができ、例えば、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、例えばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。好ましい硫黄化合物は、チオ硫酸塩、チオ尿素化合物である。チオ尿素化合物としては米国特許第 4,810,626 号明細書に記載の特定四置換チオ尿素化合物が特に好ましい。硫黄増感剤の添加量は、化学熟成時の pH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で変化する。

るが、ハロゲン化銀 1 mol 当り $10^{-7} \sim 10^{-2}$ mol であり、より好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-3}$ mol である。

【0041】

本発明に用いられるセレン増感剤としては、公知のセレン化合物を用いることができる。すなわち、通常、不安定型および／または非不安定型セレン化合物を添加して 40℃ 以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。不安定型セレン化合物としては特公昭 44-15748 号公報、同 43-13489 号公報、特開平 4-109240 号公報、同 4-324855 号公報等に記載の化合物を用いることができる。特に特開平 4-324855 号公報中の一般式 (VIII) および (IX) で示される化合物を用いることが好ましい。

【0042】

本発明に用いられるテルル増感剤は、ハロゲン化銀粒子表面または内部に、増感核になると推定されるテルル化銀を生成せしめる化合物である。ハロゲン化銀乳剤中のテルル化銀生成速度については特開平 5-313284 号公報に記載の方法で試験することができる。

具体的には、米国特許第 1,623,499 号明細書、同第 3,320,069 号明細書、同第 3,772,031 号明細書、英国特許第 235,211 号明細書、同第 1,121,496 号明細書、同第 1,295,462 号明細書、同第 1,396,696 号明細書、カナダ特許第 800,958 号明細書、特開平 4-204640 号公報、同 4-271341 号公報、同 4-333043 号公報、同 5-303157 号公報、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・ケミカル・コミュニケーション (J.Chem.Soc.Chem.Comm.) 635 (1980), *ibid* 1102 (1979), *ibid* 645 (1979)、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・パーキン・トランザクション (J.Chem.Soc.Perkin.Trans.) 1,2191 (1980)、S. パタイ (S. Patai)

編、ザ・ケミストリー・オブ・オーガニック・セレニウム・アンド・テルリウム・カンパウンズ (The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds), Vol 1 (1986)、同 Vol 2 (1987) に記載の化合物を用いることができる。特に特開平 4-324855 号公報中の一般式 (II) (II

I) (IV) で示される化合物が好ましい。

【0043】

本発明で用いられるセレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、一般にハロゲン化銀 1 mol 当たり $10^{-8} \sim 10^{-2}$ mol、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ mol 程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pH としては 5～8、pAg としては 6～11、好ましくは 7～10 であり、温度としては 40～95℃、好ましくは 45～85℃である。

本発明に用いられる貴金属増感剤としては、金、白金、パラジウム、イリジウム等が挙げられるが、特に金増感が好ましい。本発明に用いられる金増感剤としては具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金などが挙げられ、ハロゲン化銀 1 mol 当たり $10^{-7} \sim 10^{-2}$ mol 程度を用いることができる。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤にはハロゲン化銀粒子の形成または物理熟成の過程においてカドミウム塩、亜硫酸塩、鉛塩、タリウム塩などを共存させてもよい。

【0044】

本発明においては、還元増感を用いることができる。還元増感剤としては第一スズ塩、アミン類、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物などを用いることができる。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開 EP 第 293,917 A 号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、ハロゲン化銀乳剤を 1～3 種類用いることが好ましい。2 種以上併用する場合には、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、含有する金属錯体の量、種類が異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの、感度の異なるものを併用することが好ましい。中でも高コントラストを得るためには、特開平 6-324426 号公報に記載されているように、支持体に近いほど高感度な乳剤を塗布することが好ましい。

【0045】

感光性ハロゲン化銀乳剤は、増感色素によって比較的長波長の青色光、緑色光、赤色光または赤外光に分光増感されてもよい。さらに、特開昭55-45015号公報に記載の一般式〔I〕の化合物、および、特開平9-160185号公報に記載の一般式〔I〕の化合物が好ましく、特に、特開平9-160185号公報に記載の一般式〔I〕の化合物が好ましい。具体的には、特開昭55-45015号公報に記載の(1)～(19)の化合物、特開平9-160185号公報に記載のI-1からI-40の化合物およびI-56からI-85の化合物などを挙げるができる。

【0046】

その他の増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。

本発明に使用されるその他の有用な増感色素は例えばRESEARCH DISCLOSURE Item 17643 IV-A項(1978年12月p. 23)、同Item 18341 X項(1979年8月p. 437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。

特に各種スキャナー、イメージセッターや製版カメラの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素も有利に選択することができる。

【0047】

例えば、A) アルゴンレーザー光源に対しては、特開昭60-162247号公報に記載の(I)-1から(I)-8の化合物、特開平2-48653号公報に記載のI-1からI-28の化合物、特開平4-330434号公報に記載のI-1からI-13の化合物、米国特許2,161,331号明細書に記載のExample 1～14の化合物、西独特許936,071号明細書記載の1～7の化合物、B) ヘリウム-ネオンレーザー光源に対しては、特開昭54-18726号公報に記載のI-1からI-38の化合物、特開平6-75322号公報に記載のI-1からI-35の化合物および特開平7-287338号公報に記

載の I-1 から I-34 の化合物、C) LED 光源に対しては特公昭 55-39818 号公報に記載の色素 1~20、特開昭 62-284343 号公報に記載の I-1 から I-37 の化合物および特開平 7-287338 号公報に記載の I-1 から I-34 の化合物、D) 半導体レーザー光源に対しては特開昭 59-191032 号公報に記載の I-1 から I-12 の化合物、特開昭 60-80841 号公報に記載の I-1 から I-22 の化合物、特開平 4-335342 号公報に記載の I-1 から I-29 の化合物および特開昭 59-192242 号公報に記載の I-1 から I-18 の化合物、E) 製版カメラのタングステンおよびキセノン光源に対しては、上記記載の化合物の他に特開平 9-160185 号公報に記載の I-41 から I-55 の化合物および I-86 から I-97 の化合物および特開平 6-242547 号公報に記載の 4-A から 4-S の化合物、5-A から 5-Q の化合物、6-A から 6-T の化合物なども有利に選択することができる。

【0048】

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せおよび強色増感を示す物質はリサーチ・ディスクロージャ (Research Disclosure) 176 巻 17643 (1978 年 12 月発行) 第 23 頁 IV の J 項、あるいは前述の特公昭 49-25500 号公報、同 43-4933 号公報、特開昭 59-19032 号公報、同 59-192242 号公報等に記載されている。

【0049】

本発明に用いられる増感色素は 2 種以上を併用してもよい。増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加せしめるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセルソルブ、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール

、1-メトキシ-2-プロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

また、米国特許第3,469,987号明細書等が開示されているように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、該溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23389号公報、同44-27555号公報、同57-22091号公報等が開示されているように、色素を酸に溶解し、該溶液を乳剤中に添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液として乳剤中へ添加する方法、米国特許第3,822,135号明細書、同第4,006,025号明細書等が開示されているように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中に添加する方法、特開昭53-102733号公報、同58-105141号公報が開示されているように親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中に添加する方法、特開昭51-74624号公報が開示されているように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法を用いることもできる。また、溶液に超音波を用いることもできる。

【0050】

本発明に用いる増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが認められている乳剤調製のいかなる工程中であってもよい。例えば米国特許第2,735,766号明細書、同第3,628,960号明細書、同第4,183,756号明細書、同第4,225,666号明細書、特開昭58-184142号公報、同60-196749号公報等が開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または／および脱塩前の時期、脱銀工程中および／または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭58-113920号公報等が開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後、塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならばいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許第4,225,666号明細書、特開昭58-7629号公報等が開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなど

して分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類を変えて添加してもよい。

【0051】

本発明において増感色素の添加量は、ハロゲン化銀粒子の形状、サイズ、ハロゲン組成、化学増感の方法と程度、カブリ防止剤の種類等により異なるが、ハロゲン化銀 1 mol あたり、 $4 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ mol で用いることができる。例えばハロゲン化銀粒子サイズが $0.2 \sim 1.3 \mu\text{m}$ の場合には、ハロゲン化銀粒子の表面積 1m^2 あたり、 $2 \times 10^{-7} \sim 3.5 \times 10^{-6}$ mol の添加量が好ましく、 $6.5 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-6}$ mol の添加量がより好ましい。

【0052】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、ガンマーが 4.0 以上、好ましくは 5.0 \sim 100、より好ましくは 5.0 \sim 30 である特性曲線を有する。

本発明でいう「ガンマー」は、光学濃度 (y 軸) と常用対数露光量 (x 軸) で表される単位長の等しい直交座標軸上に示される特性曲線において、光学濃度 0.1 と 1.5 との 2 点で直線を引いたときの勾配である。即ち、直線と x 軸のなす角度を θ とすると $\tan \theta$ で示される。

本発明では、特性曲線を得るために、現像液 (富士写真フイルム (株) 製、QR-D¹) と定着液 (富士写真フイルム (株) 製、NF-1) を用いて、ハロゲン化銀写真感光材料を 35℃ 30 秒の現像条件で自動現像機 (富士写真フイルム (株) 製、FG-680AG) により処理する。

【0053】

本発明で規定している特性曲線を有するハロゲン化銀写真感光材料を得る方法は多岐にわたるが、例えば、高コントラストを実現できる重金属 (例えば V I I I 族に属する金属) を含むハロゲン化銀乳剤を用いることによりハロゲン化銀写真感光材料のガンマーを調整することができる。特に、ロジウム化合物、イリジウム化合物、ルテニウム化合物などを含有するハロゲン化銀乳剤を用いることが好ましい。また、乳剤層を含む側に造核剤としてヒドラジン誘導体、あるいはアミン化合物、ホスホニウム化合物等の化合物を少なくとも 1 種含有させることも

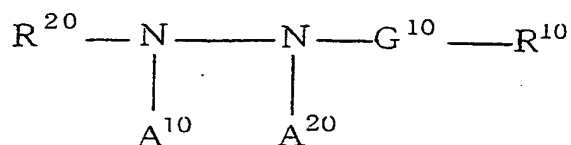
好ましい。

【0054】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、造核剤としてヒドラジン化合物を含有することができる。特に、下記一般式 (D) で表されるヒドラジン誘導体が好ましい。

一般式 (D)

【化3】



【0055】

式中、 R^{20} は脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表し、 R^{10} は水素原子またはブロック基を表し、 G^{10} は $-CO-$ 、 $-COCO-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-PO(R^{30})-$ 基 (R^{30} は R^{10} に定義した基と同じ範囲内より選ばれ、 R^{10} と異なってもよい。)、またはイミノメチレン基を表す。 A^{10} 、 A^{20} はともに水素原子、あるいは一方が水素原子で他方が置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基、または置換もしくは無置換のアリールスルホニル基、または置換もしくは無置換のアシル基を表す。

【0056】

一般式 (D) において、 R^{20} で表される脂肪族基は好ましくは炭素数1～30の置換もしくは無置換の、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基である。

一般式 (D) において、 R^{20} で表される芳香族基は単環もしくは縮合環のアリール基で、例えばベンゼン環、ナフタレン環が挙げられる。 R^{20} で表されるヘテロ環基としては、単環または縮合環の、飽和もしくは不飽和の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、キノリン環、イソキノリン環、ベンズイミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ピペリジン環、トリアジン環等が挙げられる。

R²⁰として好ましいものはアリール基であり、特に好ましくはフェニル基である。

【0057】

R²⁰が示す基は置換されていてもよく、代表的な置換基としては例えばハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、または沃素原子）、アルキル基（アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチン基等を含む）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えばピリジニオ基）、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、N-置換の含窒素ヘテロ環基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イソチオウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、4級のアンモニオ基、オキサモイルアミノ基、（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、N-アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、N-アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、等が挙げられる。

これら置換基は、これらの置換基でさらに置換されていてもよい。

【0058】

R²⁰が有していてもよい置換基として好ましくは、炭素数1～30のアルキル

基（活性メチレン基を含む）、アラルキル基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、イミド基、チオウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基（その塩を含む）、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、スルホ基（その塩を含む）、スルファモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

【0059】

一般式 (D) において、 R^{10} は水素原子またはブロック基を表すが、ブロック基とは具体的に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヒドラジノ基を表す。

【0060】

R^{10} で表されるアルキル基として好ましくは、炭素数 1～10 のアルキル基であり、例えばメチル基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、2-カルボキシテトラフルオロエチル基、ピリジニオメチル基、ジフルオロメトキシメチル基、ジフルオロカルボキシメチル基、3-ヒドロキシプロピル基、メタンスルホンアミドメチル基、ベンゼンスルホンアミドメチル基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、フェニルスルホニルメチル基、o-ヒドロキシベンジル基などが挙げられる。アルケニル基として好ましくは炭素数 1～10 のアルケニル基であり、例えばビニル基、2, 2-ジシアノビニル基、2-エトキシカルボニルビニル基、2-トリフルオロ-2-メトキシカルボニルビニル基等が挙げられる。アルキニル基として好ましくは炭素数 1～10 のアルキニル基であり、例えばエチニル基、2-メトキシカルボニルエチニル基等が挙げられる。アリール基としては単環または縮合環のアリール基が好ましく、ベンゼン環を含むものが特に好ましい。例えばフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、2-メタンスルホンアミドフェニル基、2-カルバモイルフェニル基、4-シアノフェニル基、2-ヒドロキシメチルフェニル基などが挙げられる。

【0061】

ヘテロ環基として好ましくは、少なくとも1つの窒素、酸素、および硫黄原子を含む5～6員の、飽和または不飽和の、単環または縮合環のヘテロ環基で、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基であってもよく、例えばモルホリノ基、ピペリジノ基（N-置換）、ピペラジノ基、イミダゾリル基、インダゾリル基（4-ニトロインダゾリル基等）、ピラゾリル基、トリアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリジニオ基（N-メチル-3-ピリジニオ基等）、キノリニオ基、キノリル基などがある。モルホリノ基、ピペリジノ基、ピリジル基、ピリジニオ基等が特に好ましい。

【0062】

アルコキシ基としては炭素数1～8のアルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。アリアルオキシ基としてはフェノキシ基が好ましく、アミノ基としては無置換アミノ基、および炭素数1～10のアルキルアミノ基、アリアルアミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環アミノ基（4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む）が好ましい。アミノ基の例としては、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イルアミノ基、プロピルアミノ基、2-ヒドロキシエチルアミノ基、アニリノ基、o-ヒドロキシアニリノ基、5-ベンゾトリアゾリルアミノ基、N-ベンジル-3-ピリジニオアミノ基等が挙げられる。ヒドラジノ基としては置換もしくは無置換のヒドラジノ基、または置換もしくは無置換のフェニルヒドラジノ基（4-ベンゼンスルホンアミドフェニルヒドラジノ基など）が特に好ましい。

【0063】

R¹⁰で表される基は置換されていてもよく、好ましい置換基としてはR²⁰の置換基として例示したものがあてはまる。

【0064】

一般式(D)においてR¹⁰はG¹⁰-R¹⁰の部分を残余分子から分裂させ、-G¹⁰-R¹⁰部分の原子を含む環式構造を生成させる環化反応を生起するようなものであってもよく、その例としては、例えば特開昭63-29751号公報などに記載のものが挙げられる。

【0065】

一般式 (D) で表されるヒドラジン誘導体は、ハロゲン化銀に対して吸着する吸着性の基が組み込まれていてもよい。かかる吸着基としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオ尿素基、チオアミド基、メルカプト複素環基、トリアゾール基などの米国特許第 4, 385, 108 号明細書、同第 4, 459, 347 号明細書、特開昭 59-195233 号公報、同 59-200231 号公報、同 59-201045 号公報、同 59-201046 号公報、同 59-201047 号公報、同 59-201048 号公報、同 59-201049 号公報、特開昭 61-170733 号公報、同 61-270744 号公報、同 62-948 号公報、同 63-234244 号公報、同 63-234245 号公報、同 63-234246 号公報に記載された基が挙げられる。またこれらハロゲン化銀への吸着基は、プレカーサー化されていてもよい。その様なプレカーサーとしては、特開平 2-285344 号公報に記載された基が挙げられる。

【0066】

一般式 (D) の R^{10} または R^{20} はその中にカプラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマーが組み込まれているものでもよい。本発明においてバラスト基とは、6 以上の炭素数を有する、直鎖もしくは分岐の、アルキル基（またはアルキレン基）、アルコキシ基（またはアルキレンオキシ基）、アルキルアミノ基（またはアルキレンアミノ基）、アルキルチオ基、あるいはこれらを部分構造として有する基を表し、さらに好ましくは炭素数 7 以上で炭素数 24 以下の、直鎖もしくは分岐の、アルキル基（またはアルキレン基）、アルコキシ基（またはアルキレンオキシ基）、アルキルアミノ基（またはアルキレンアミノ基）、アルキルチオ基、あるいはこれらを部分構造として有する基を表す。またポリマーとしては、例えば特開平 1-100530 号公報に記載のものが挙げられる。

【0067】

一般式 (D) の R^{10} または R^{20} は、置換基としてヒドラジノ基を複数個含んでもよく、この時一般式 (D) で表される化合物は、ヒドラジノ基に関しての多量体を表し、具体的には例えば特開昭 64-86134 号公報、特開平 4-1

6938号公報、特開平5-197091号公報、国際公開WO95-32452号公報、国際公開WO95-32453号公報、特開平9-179229号公報、特開平9-235264号公報、特開平9-235265号公報、特開平9-235266号公報、特開平9-235267号公報等に記載された化合物が挙げられる。

【0068】

一般式(D)の R^{10} または R^{20} は、その中に、カチオン性基(具体的には、4級のアンモニオ基を含む基、4級化されたリン原子を含む基、または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基等)、エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、あるいは解離性基(アルカリ性の現像液で解離しうる酸性度の低いプロトンをもつ基もしくは部分構造、あるいはまたその塩を意味し、具体的には、例えばカルボキシル基($-COOH$)、スルホ基($-SO_3H$)、ホスホン酸基($-PO_3H$)、リン酸基($-OPO_3H$)、ヒドロキシ基($-OH$ 基)、メルカプト基($-SH$)、 $-SO_2NH_2$ 基、N-置換のスルホンアミド基($-SO_2NH$ 基、 $-CONHSO_2$ 基、 $-CONHSO_2NH$ 基、 $-NHCONHSO_2$ 基、 $-SO_2NHSO_2$ 基)、 $-CONHCO$ 基、活性メチレン基、含窒素ヘテロ環基に内在する $-NH$ 基、またはこれらの塩等)が含まれていてもよい。これらの基が含まれる例としては、例えば特開平7-234471号公報、特開平5-333466号公報、特開平6-19032号公報、特開平6-19031号公報、特開平5-45761号公報、米国特許第4,994,365号明細書、米国特許第4,988,604号明細書、特開平7-259240号公報、特開平7-5610号公報、特開平7-244348号公報、独特許4006032号明細書、特開平11-7093号公報等に記載の化合物が挙げられる。

【0069】

一般式(D)において A^{10} 、 A^{20} は水素原子、炭素数20以下のアルキルまたはアリールスルホニル基(好ましくはフェニルスルホニル基、またはハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたフェニルスルホニル基)、炭素数20以下のアシル基(好ましくはベンゾイル基、またはハメットの置換

基定数の和が -0.5 以上となるように置換されたベンゾイル基、あるいは直鎖、分岐、または環状の置換もしくは無置換の脂肪族アシル基（ここに置換基としては、例えばハロゲン原子、エーテル基、スルホンアミド基、カルボンアミド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基等が挙げられる）である。 A^{10} 、 A^{20} としては水素原子が最も好ましい。

【0070】

次に、本発明において特に好ましく用いられるヒドラジン誘導体について述べる。

R^{20} は置換フェニル基が特に好ましく、置換基としてはスルホンアミド基、アシルアミノ基、ウレイド基、カルバモイル基、チオウレイド基、イソチオウレイド基、スルファモイルアミノ基、 N -アシルスルファモイルアミノ基等が特に好ましく、さらにスルホンアミド基、ウレイド基が好ましく、スルホンアミド基が最も好ましい。

一般式(D)で表されるヒドラジン誘導体は、 R^{20} または R^{10} に、置換基として、直接または間接的に、バラスト基、ハロゲン化銀への吸着基、4級のアンモニオ基を含む基、4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基、エチレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、アルカリ性の現像処理液中で解離しうる解離性基、もしくは多量体を形成しうるヒドラジノ基($-NHNH-G^{10}-R^{10}$ で表される基)の少なくとも1つが置換されていることが特に好ましい。さらには、 R^{20} の置換基として、直接または間接的に、前述の何れか1つの基を有することが好ましく、最も好ましいのは、 R^{20} がベンゼンスルホンアミド基で置換されたフェニル基を表し、そのベンゼンスルホンアミド基のベンゼン環上の置換基として、直接または間接的に、前述の何れか1つの基を有する場合である。

【0071】

R^{10} で表される基のうち好ましいものは、 G^{10} が $-CO-$ 基の場合には、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはヘテロ環基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、置換アリール基（置換基としては電子吸引性基または o -ヒドロキシメチル基が特に好ましい）であり、最

も好ましくは水素原子またはアルキル基である。

G^{10} が $-COCO-$ 基の場合にはアルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基が好ましく、特に置換アミノ基、詳しくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環アミノ基が好ましい。

また G^{10} が $-SO_2-$ 基の場合には、 R^{10} はアルキル基、アリール基または置換アミノ基が好ましい。

【0072】

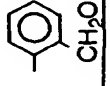
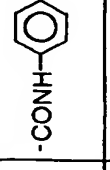
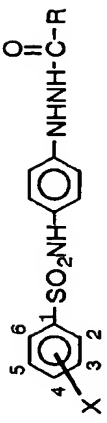
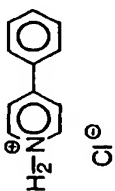
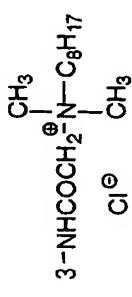
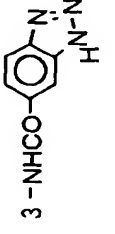
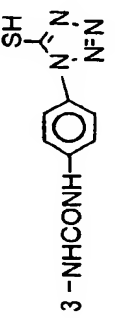
一般式 (D) において G^{10} は好ましくは $-CO-$ 基または $-COCO-$ 基であり、特に好ましくは $-CO-$ 基である。

【0073】

次に一般式 (D) で示される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明で用いることができる化合物は、以下の具体例に限定されるものではない。

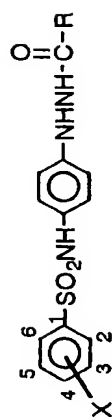
【0074】

【化 4】

	X=	R=	-H	$-\text{C}_2\text{F}_4\text{COOH}$ (or $-\text{C}_2\text{F}_4\text{COO}^\ominus\text{K}^\oplus$)		
D-1		3-NHCOC ₉ H ₁₉ (n)	1a	1b	1c	1d
D-2		3-NHCONH-S-C ₇ H ₁₅ (n)	2a	2b	2c	2d
D-3			3a	3b	3c	3d
D-4			4a	4b	4c	4d
D-5			5a	5b	5c	5d
D-6			6a	6b	6c	6d
D-7		2,4-(CH ₃) ₂ 3-SC ₂ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₄ OC ₈ H ₁₇	7a	7b	7c	7d

【0075】

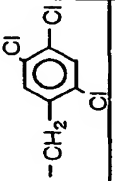
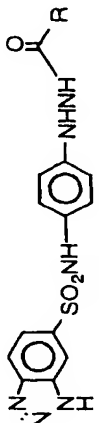
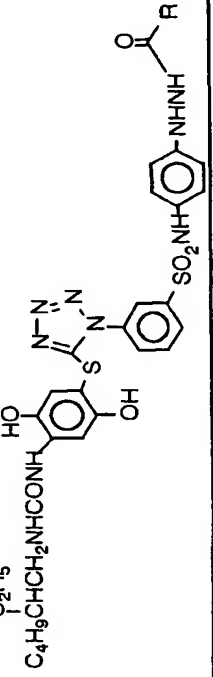
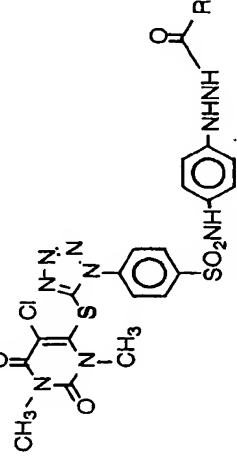
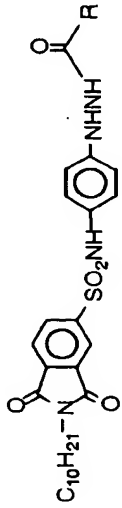
【化5】



	X=	R=	-H	-CF ₂ H	-CH ₂ -N ⁺ (C ₆ H ₄)Cl ⁻	-CONH-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -NH-
D-8		3-CONHCH ₂ CH ₂ -C ₄ H ₉	8a	8e	8f	8g
D-9		6-OCH ₃ -3-C ₅ H ₁₁ (t)	9a	9e	9f	9g
D-10		3-N ₂ CH ₂ CH ₂ -C ₄ H ₉	10a	10e	10f	10g
D-11		3-NHCOCH ₂ CH ₂ -C ₆ H ₄ -Cl	11a	11e	11f	11g
D-12		4-NHCOCH ₂ CH ₂ -C ₆ H ₄ -SH	12a	12e	12f	12g
D-13		3-NHCOCH ₂ CH ₂ -C ₆ H ₄ -COOH	13a	13e	13f	13g
D-14		3,5-(CONHCH ₂ CH ₂ -C ₄ H ₉) ₂	14a	14e	14f	14g

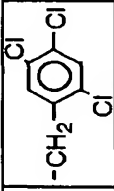
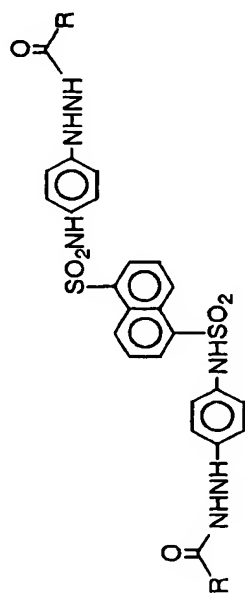
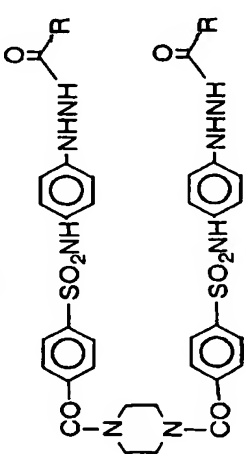
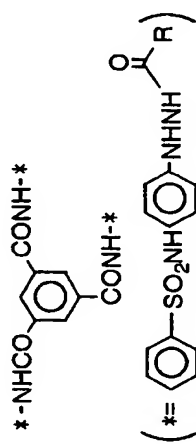

【0076】

【化 7】

	R=	-H	-CF ₂ H		-CONHC ₃ H ₇
D-22		22a	22e	22k	22l
D-23		23a	23e	23k	23l
D-24		24a	24e	24k	24l
D-25		25a	25e	25k	25l

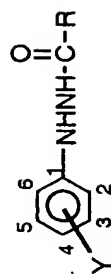
【0078】

【化 8】

	R=	-H	-CF ₂ H		-CONHC ₃ H ₇
D-26		26a	26e	26k	26l
D-27		27a	27e	27k	27l
D-28	 (*= )	28a	28e	28k	28l

【0079】

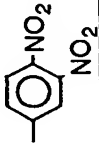
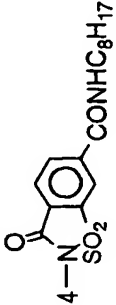
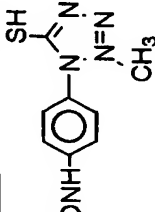
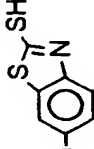
【化9】



	Y=	R=	-H	-CH ₂ OCH ₃		
D-29			29a	29m	29n	29f
D-30			30a	30m	30n	30f
D-31			31a	31m	31n	31f
D-32			32a	32m	32n	32f
D-33			33a	33m	33n	33f
D-34			34a	34m	34n	34f
D-35			35a	35m	35n	35f

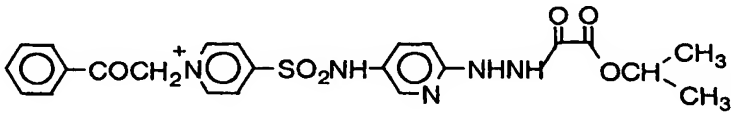
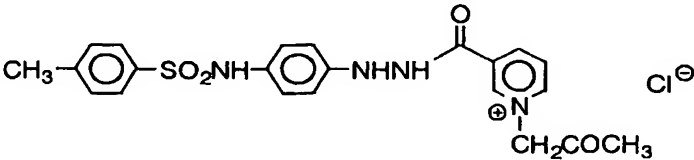
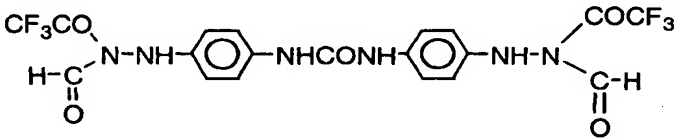
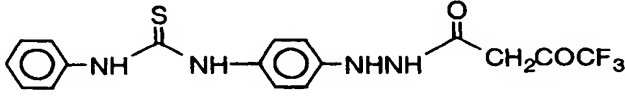
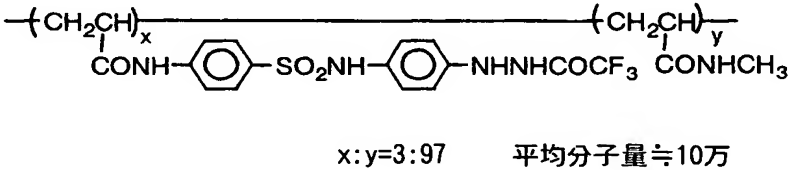
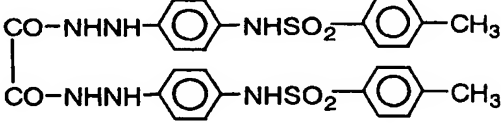
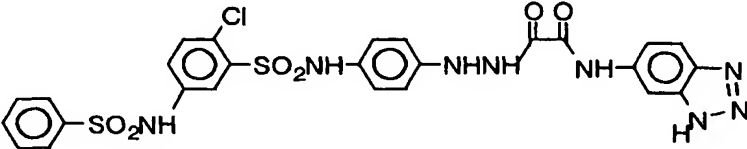
【0080】

【化10】

	Y=	R=	-H	-C ₃ F ₄ -COOH	-CONHCH ₂	
D-36	2-NHSO ₂ CH ₃ ⁻ 4-NHCONH(CH ₂) ₃ S>H		36a	36o	36p	36q
D-37	2-OCH ₂ - 4-NHSO ₂ C ₁₂ H ₂₅		37a	37o	37p	37q
D-38	2-NHCOC ₁₁ H ₂₃ ⁻ 4-NHSO ₂ CF ₃		38a	38o	38p	38q
D-39			39a	39o	39p	39q
D-40	4-OCO(CH ₂) ₂ COOC ₆ H ₁₃		40a	40o	40p	40q
D-41	4-NHCONH- 		41a	41o	41p	41q
D-42	4-NHCO- 		42a	42o	42p	42q

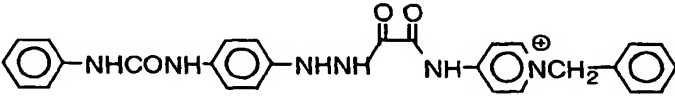
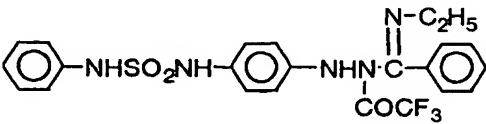
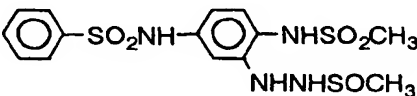
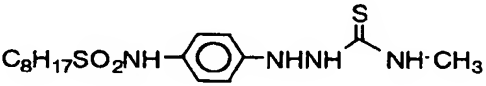
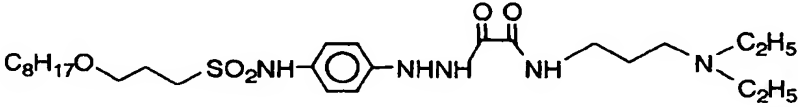
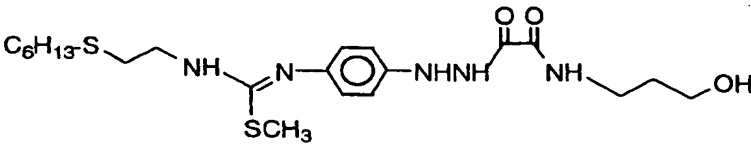
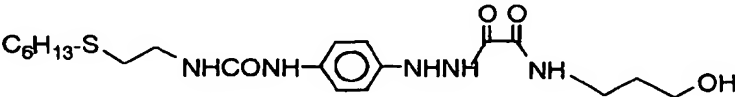
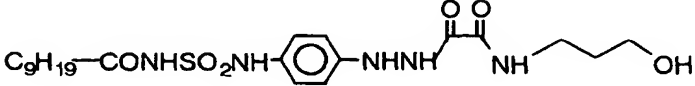
【0081】

【化11】

D-43	
D-44	
D-45	
D-46	
D-47	 <p style="text-align: center;">x:y=3:97 平均分子量≒10万</p>
D-48	
D-49	

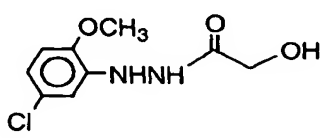
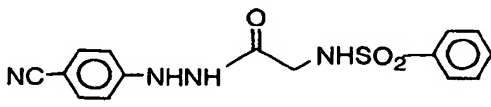
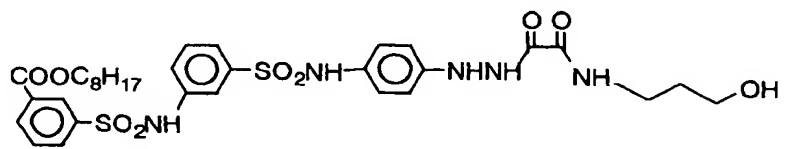
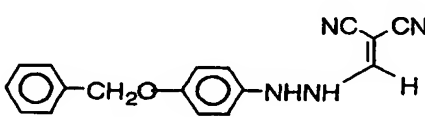
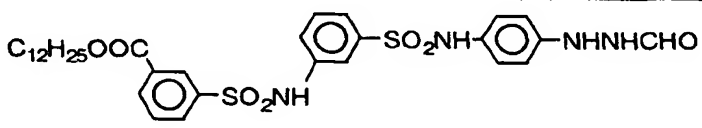
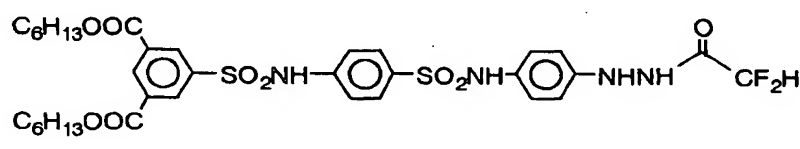
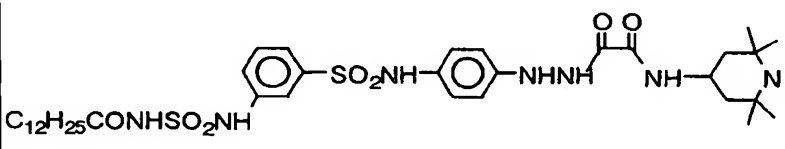
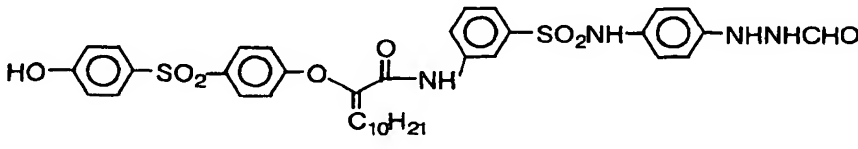
【0082】

【化 12】

No.	
D-50	
D-51	
D-52	
D-53	
D-54	
D-55	
D-56	
D-57	

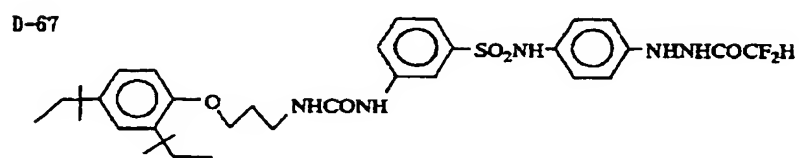
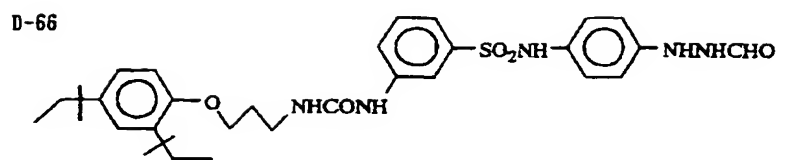
【0083】

【化13】

No.	
D-58	
D-59	
D-60	
D-61	
D-62	
D-63	
D-64	
D-65	

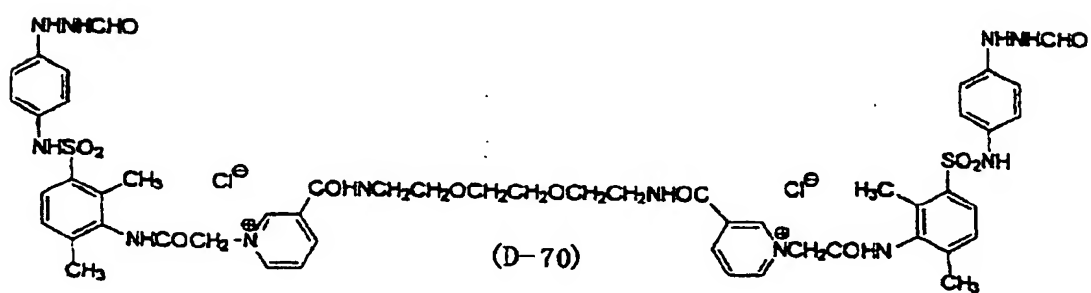
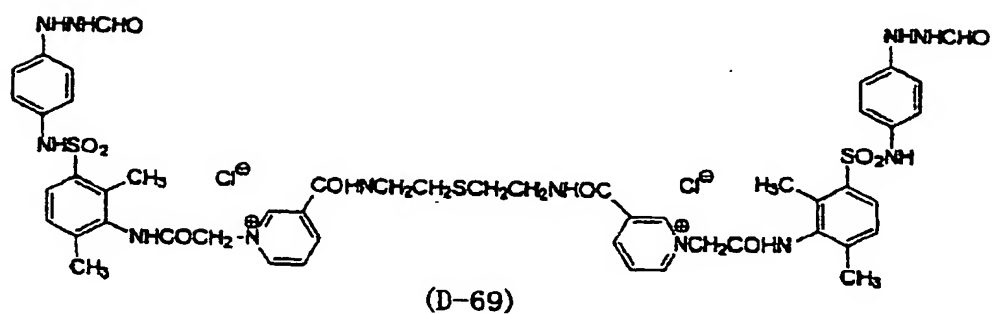
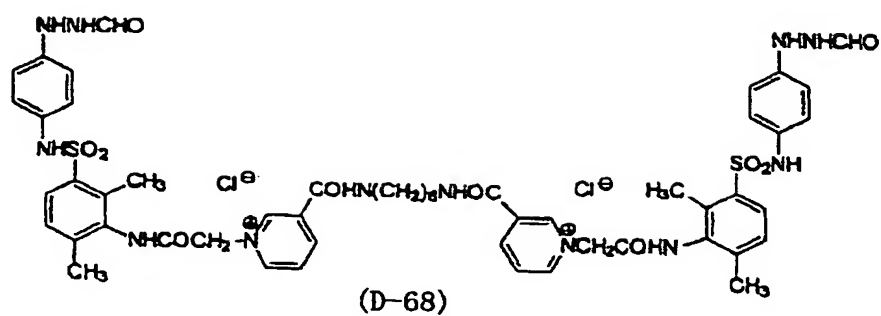
【0084】

【化 14】



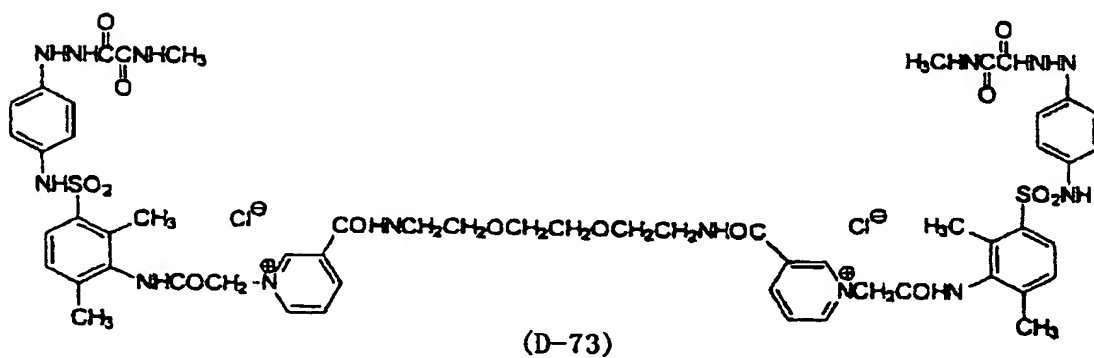
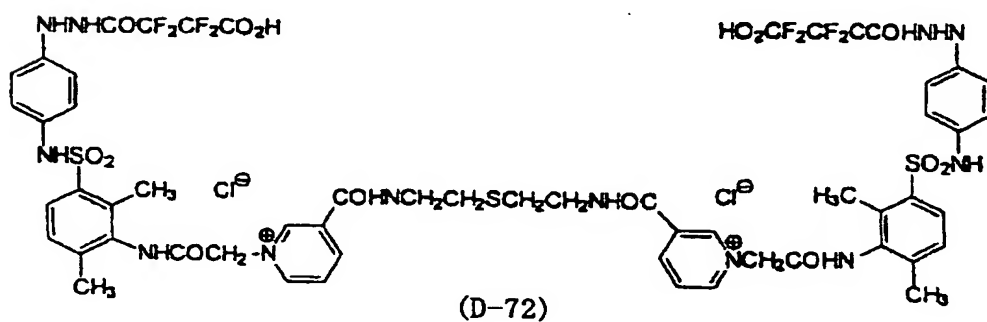
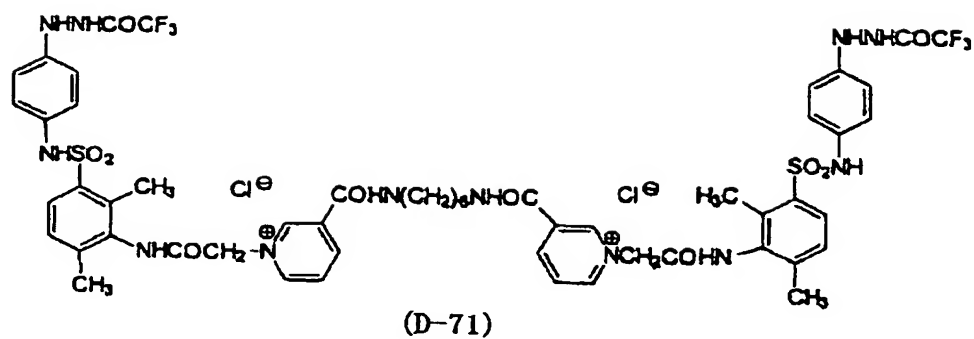
【0085】

【化 15】



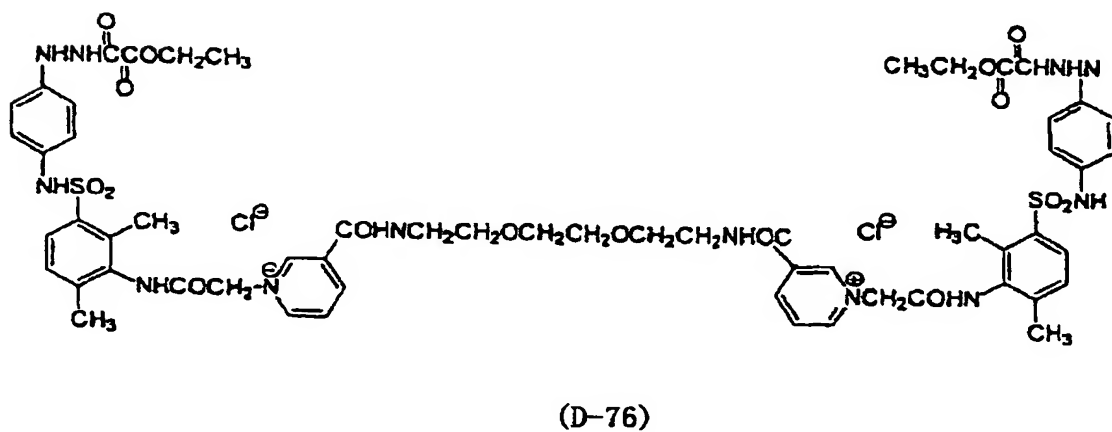
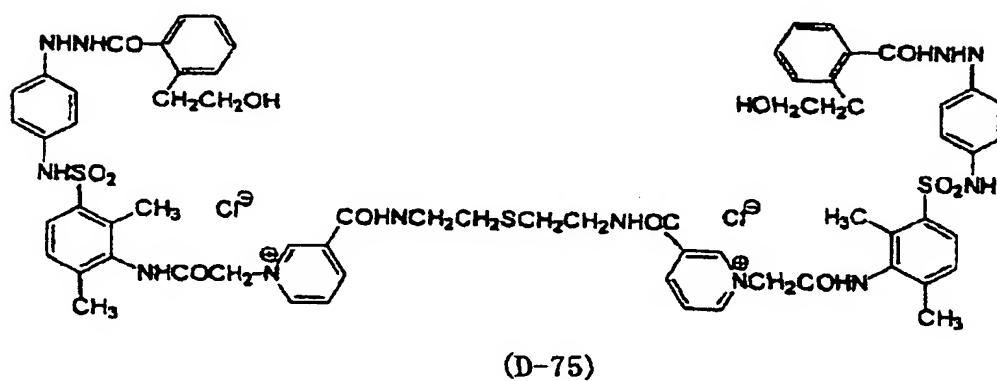
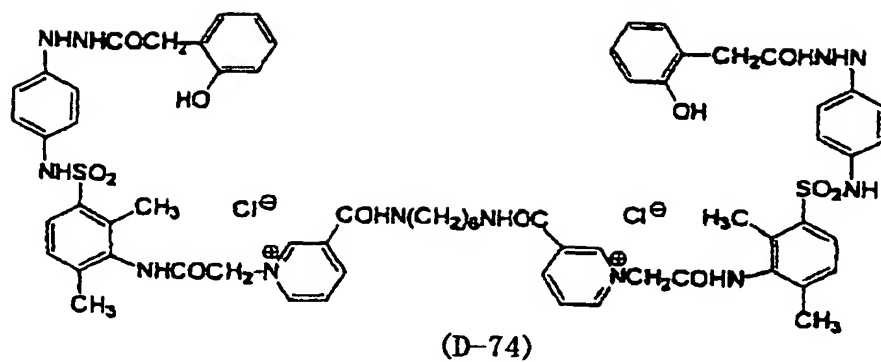
【0086】

【化 16】



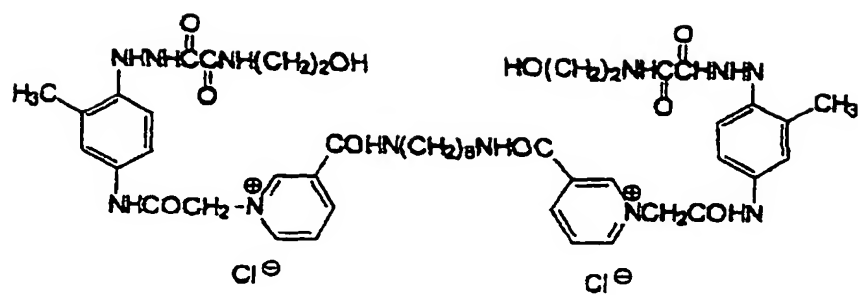
【0087】

【化17】

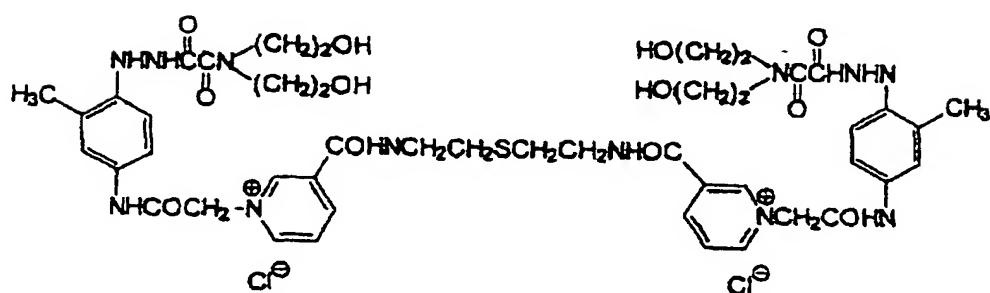


【0088】

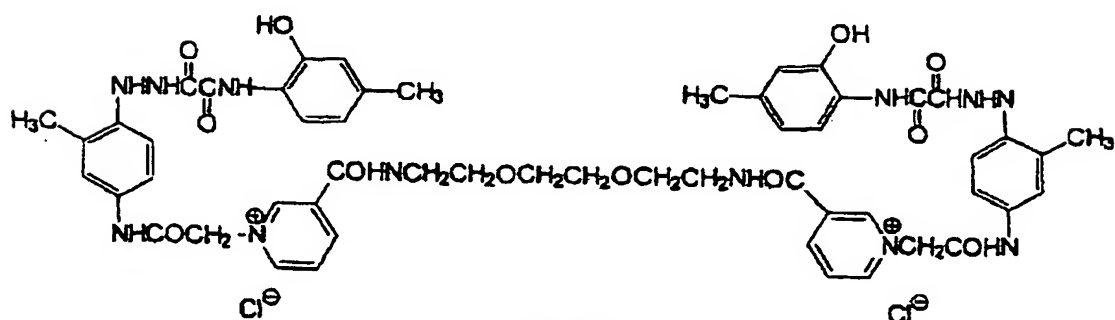
【化 18】



(D-77)



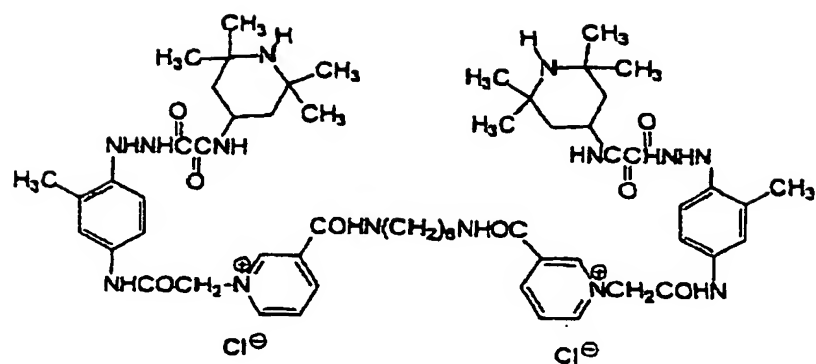
(D-78)



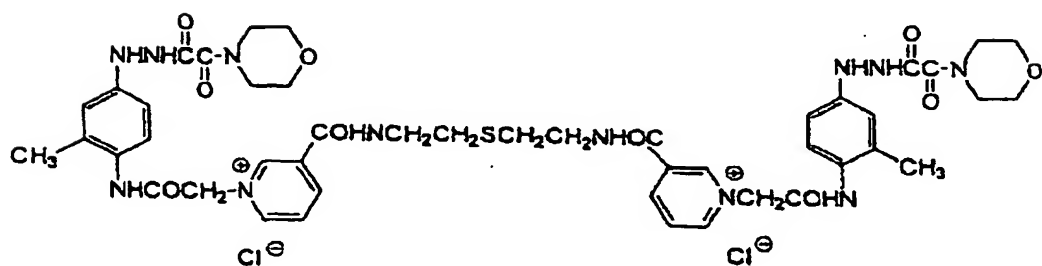
(D-79)

【0089】

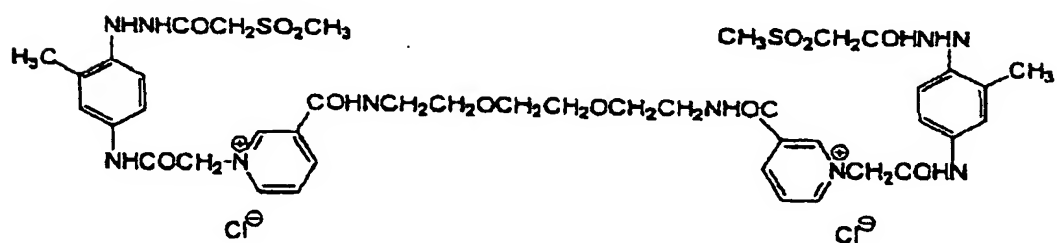
【化19】



(D-80)



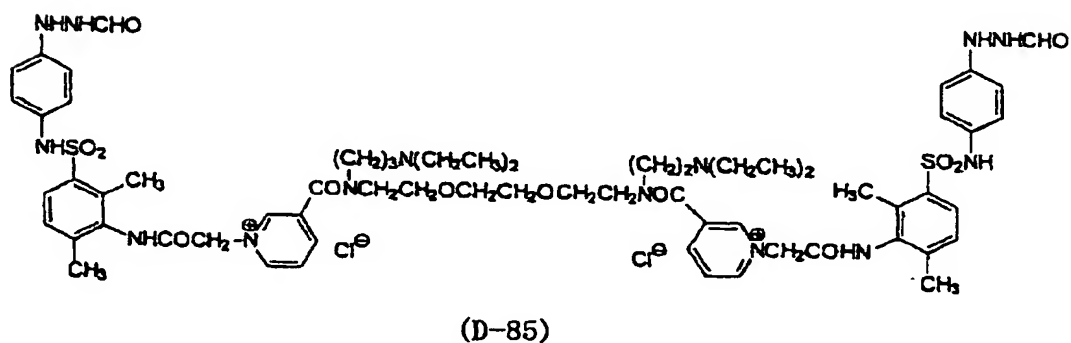
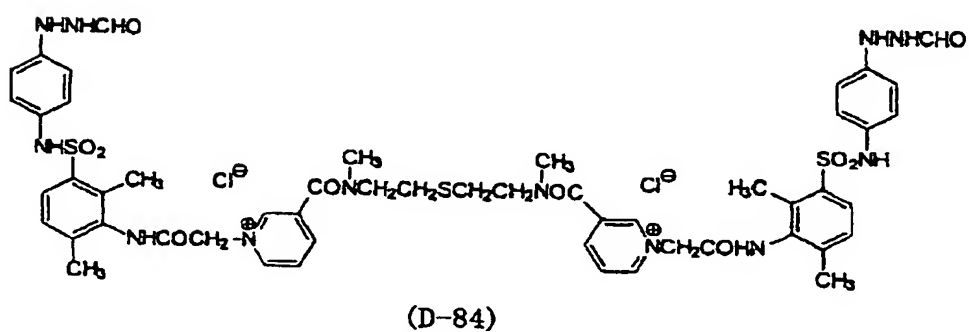
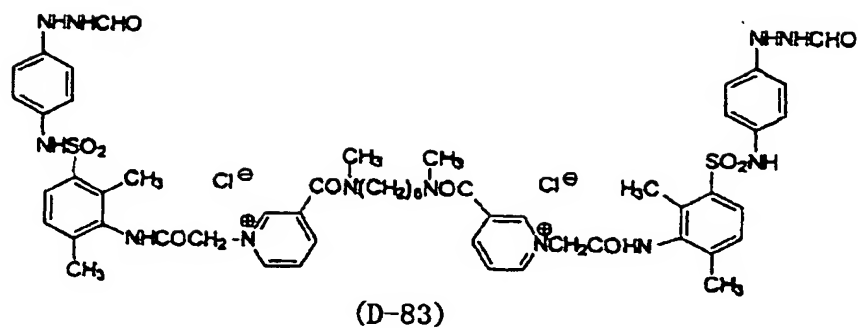
(D-81)



(D-82)

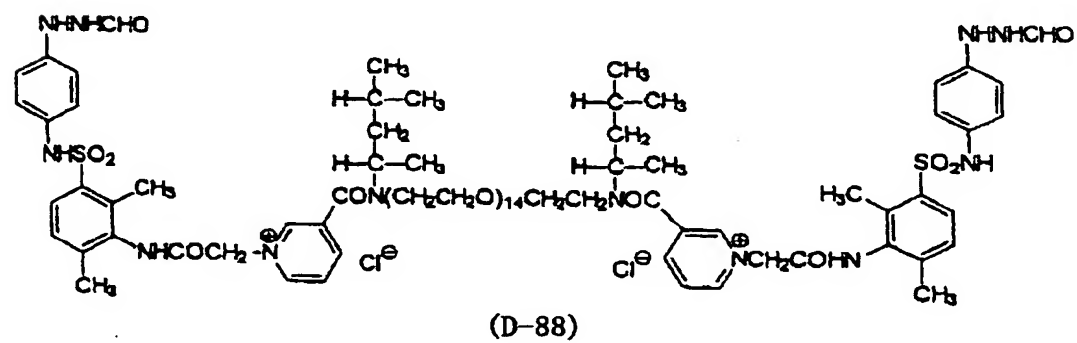
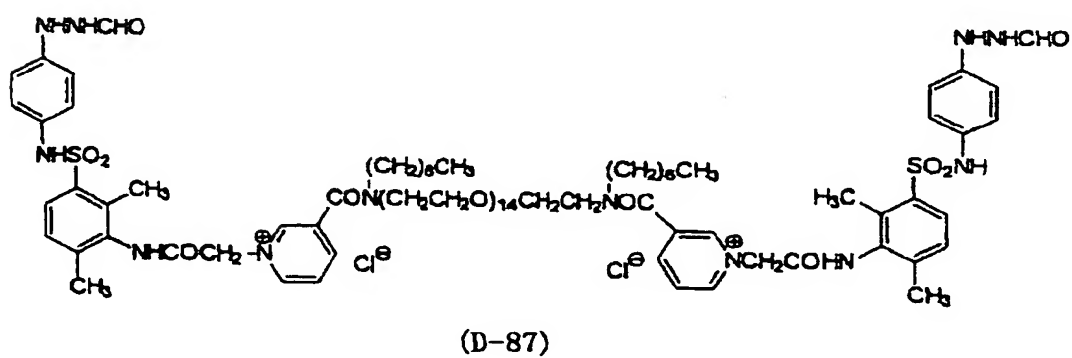
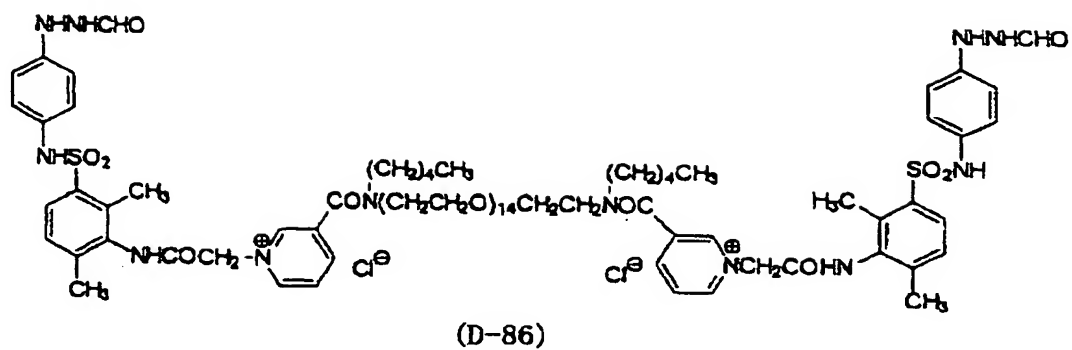
【0090】

【化 20】



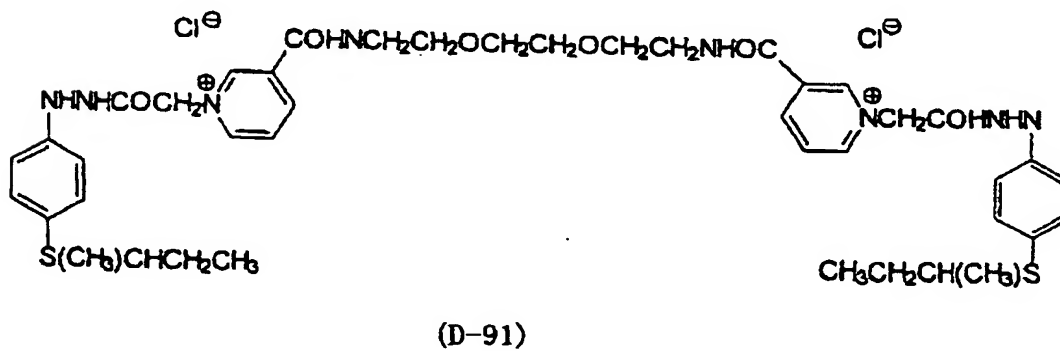
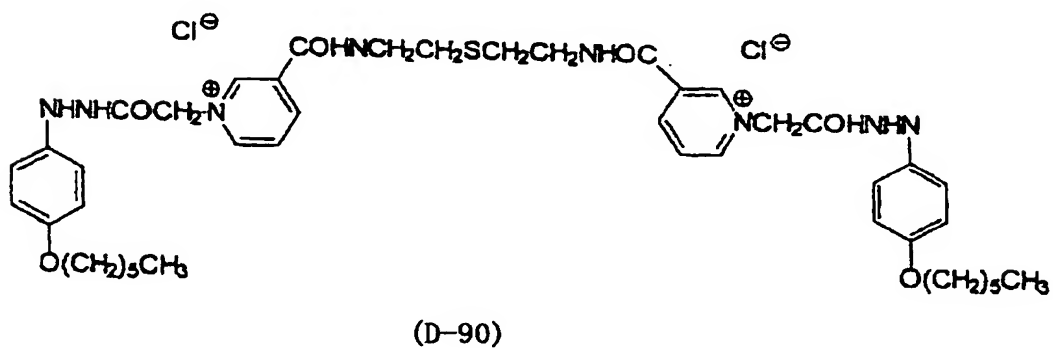
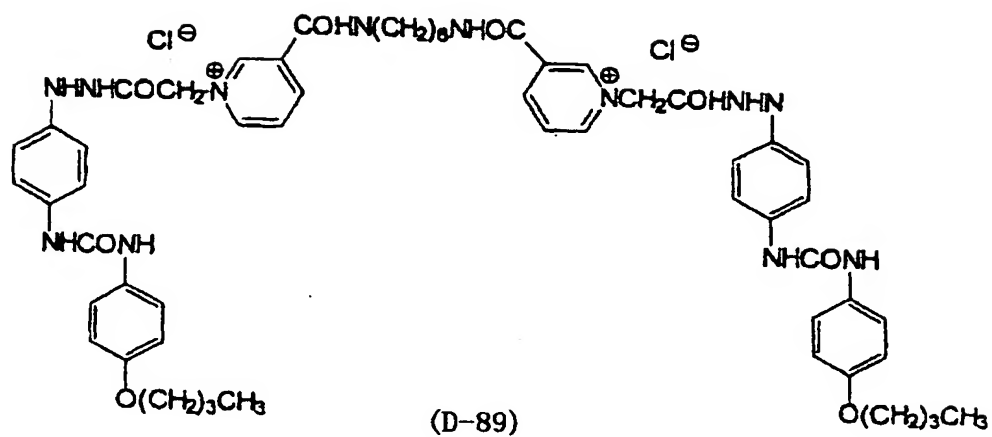
【0091】

【化 21】



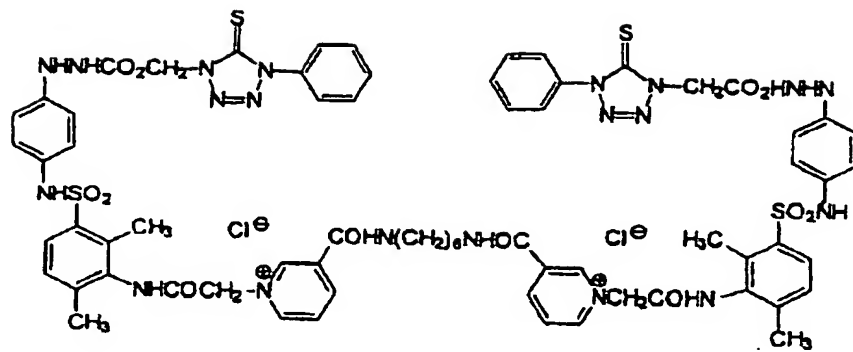
【0092】

【化 2 2】

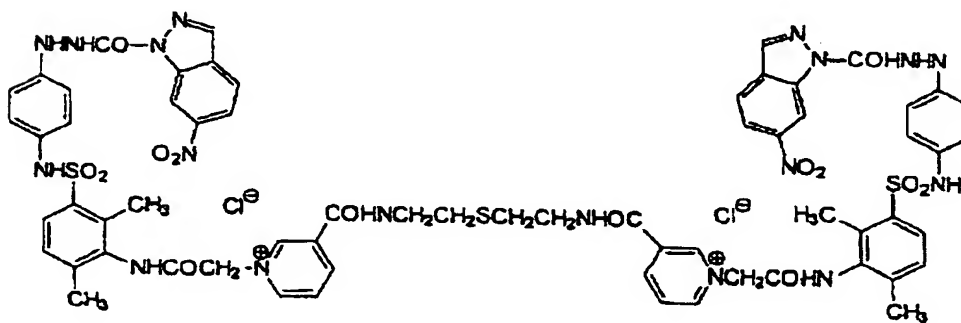


【0093】

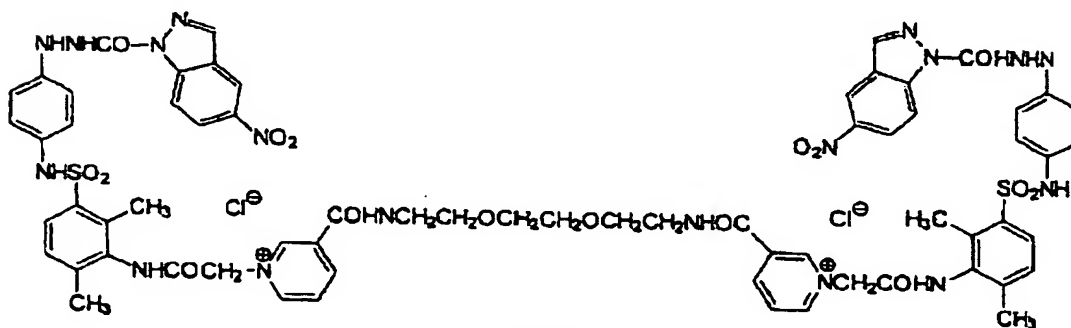
【化 23】



(D-92)



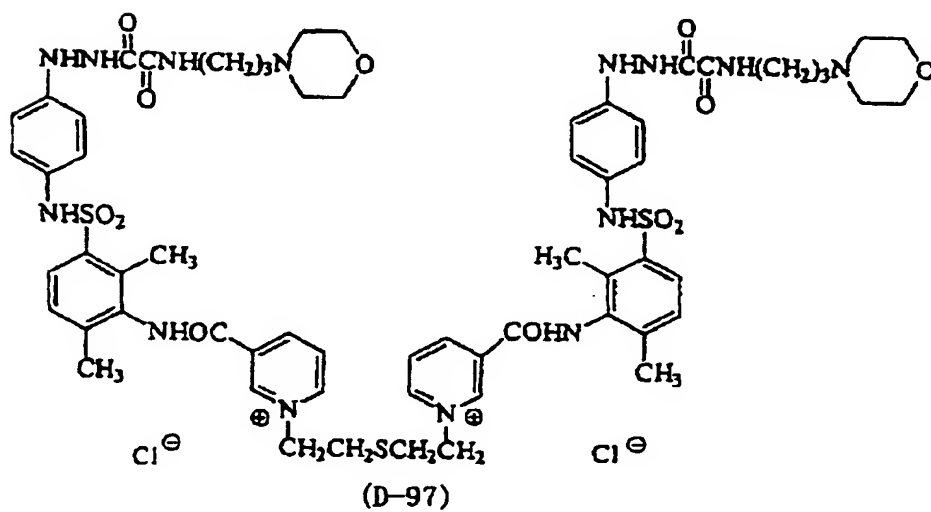
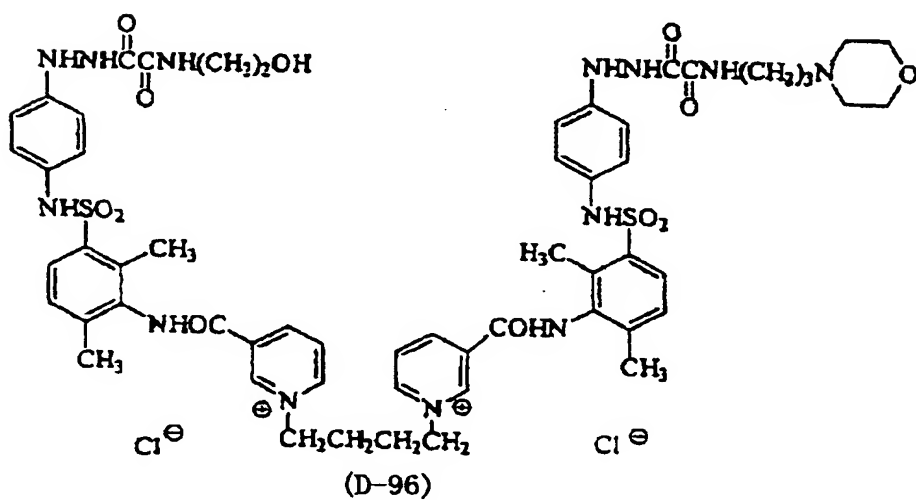
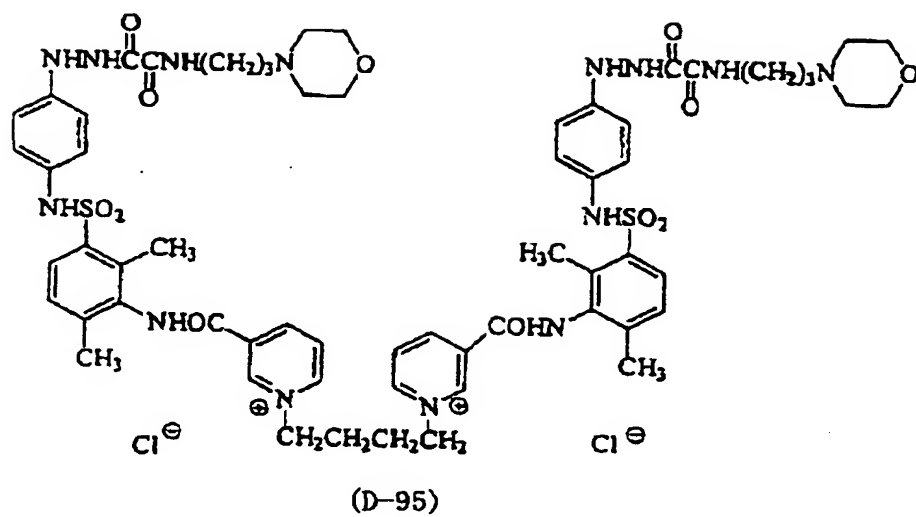
(D-93)



(D-94)

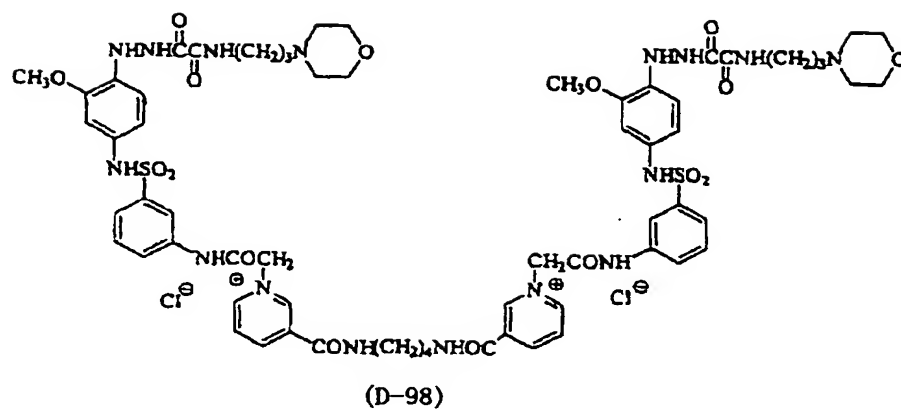
【0094】

【化 2 4】



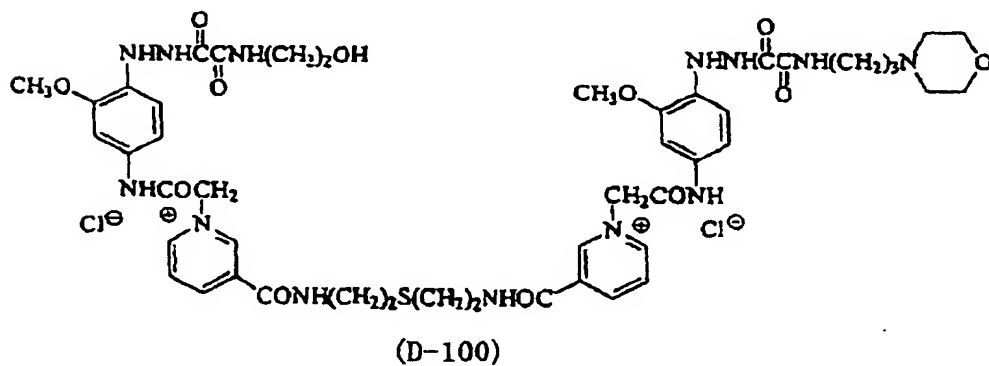
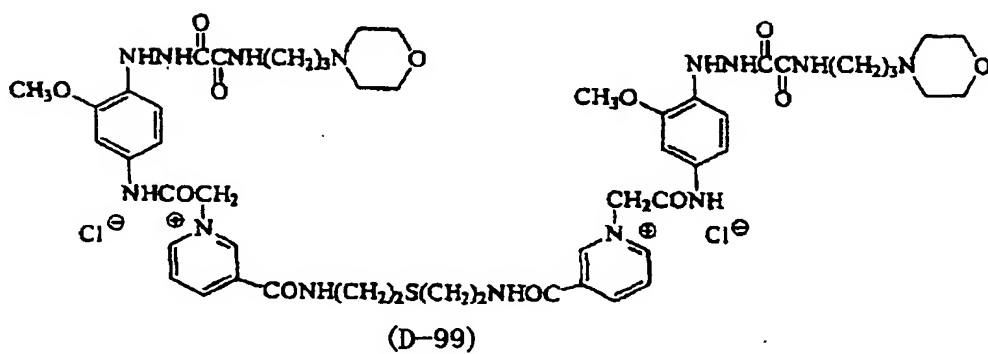
【 0 0 9 5 】

【化 25】



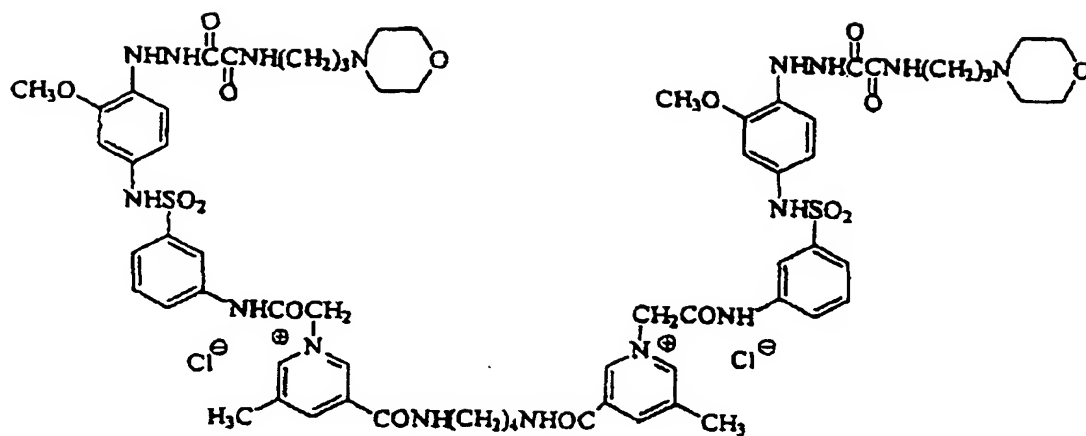
【0096】

【化 26】

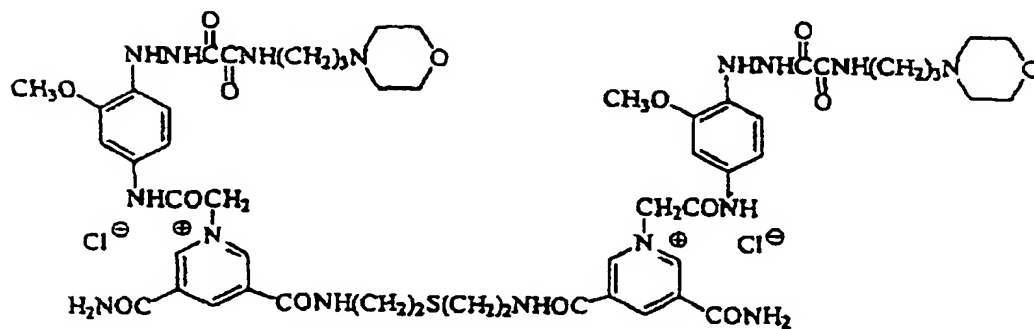


【0097】

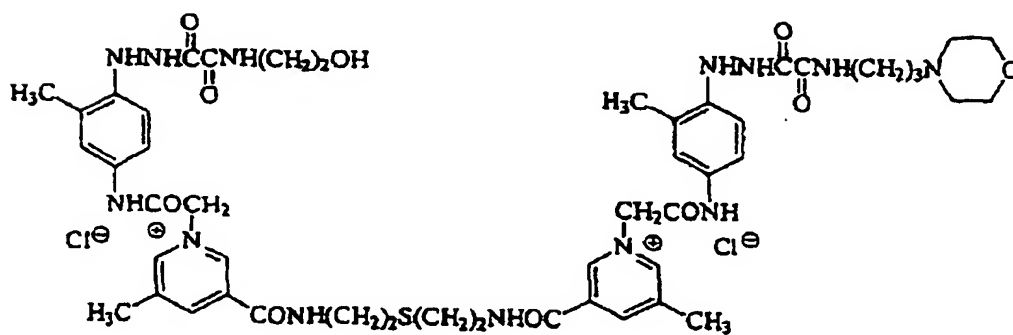
【化 27】



(D-101)



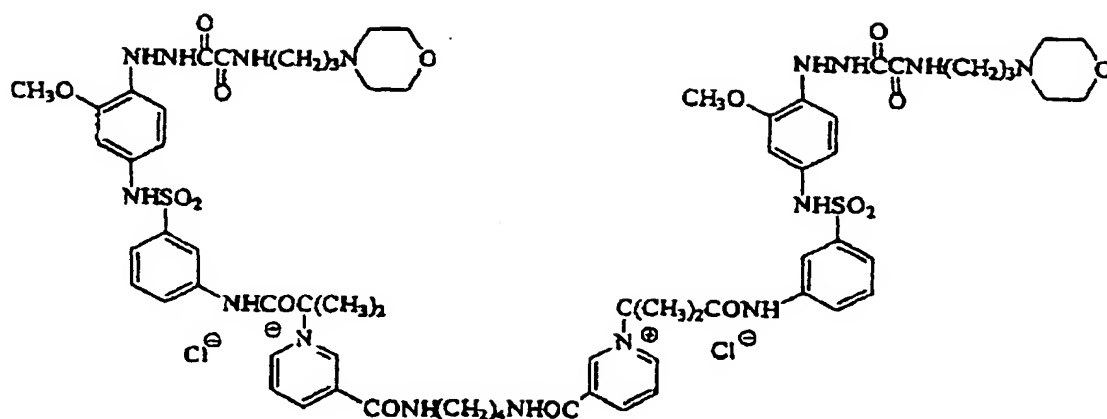
(D-102)



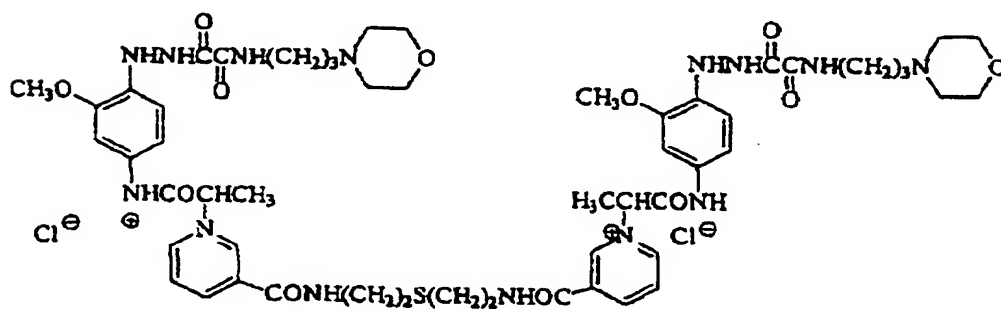
(D-103)

【0098】

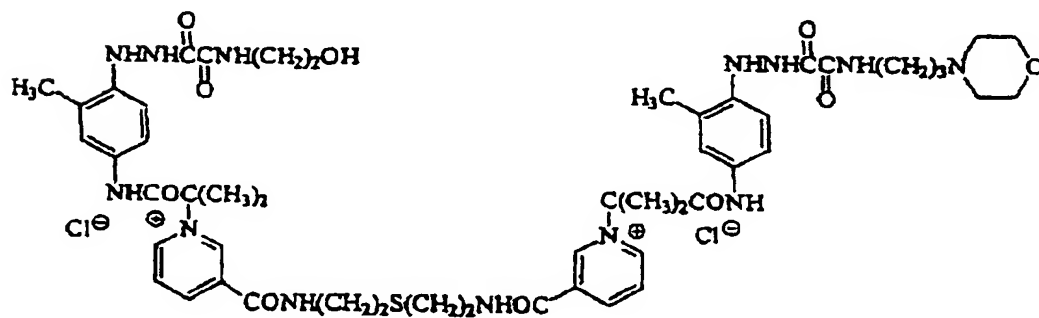
【化 28】



(D-104)



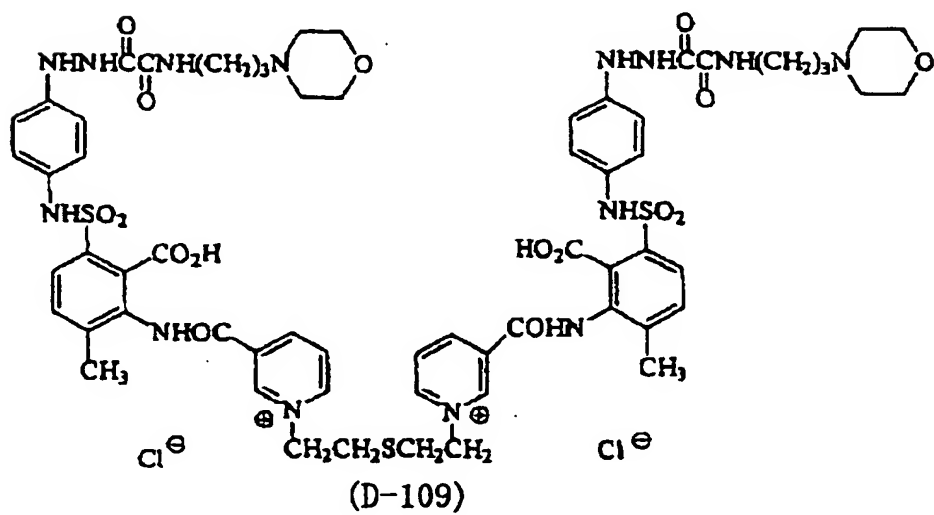
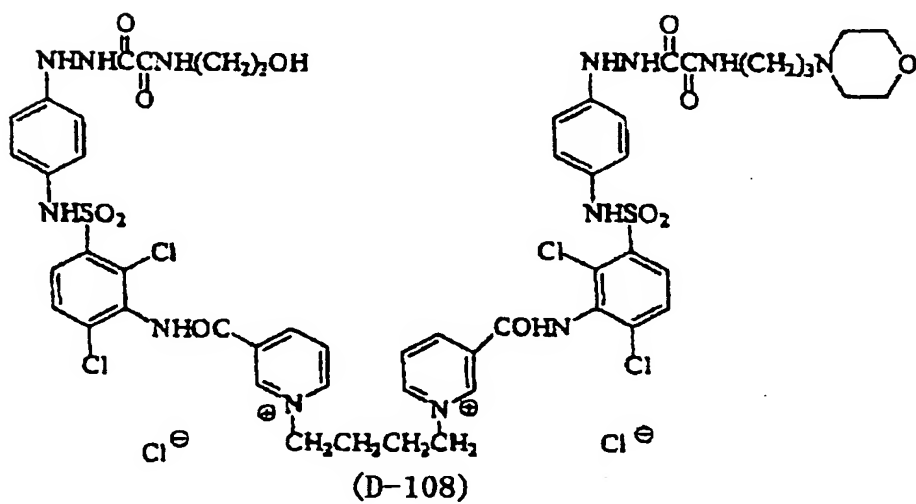
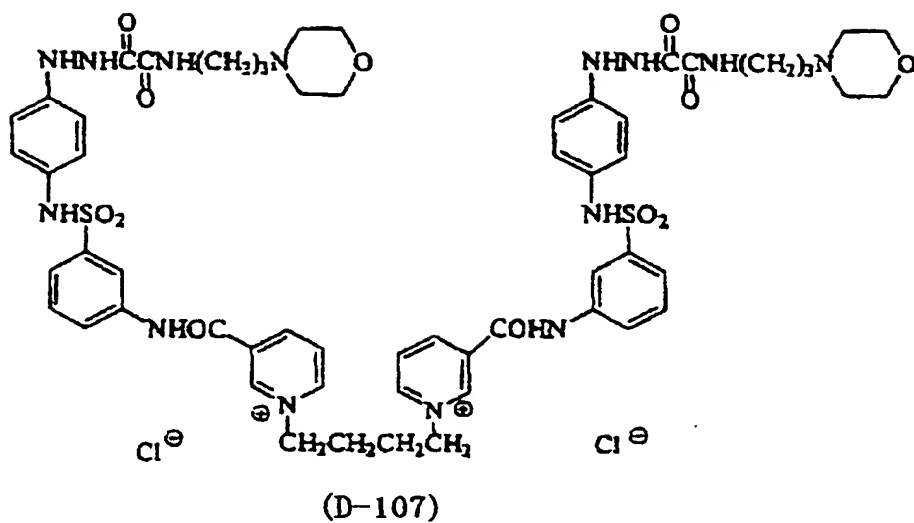
(D-105)



(D-106)

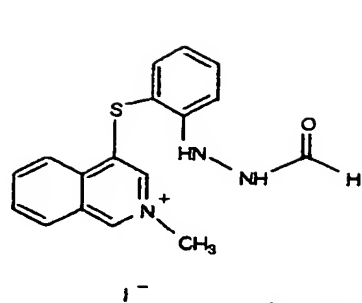
【0099】

【化 29】

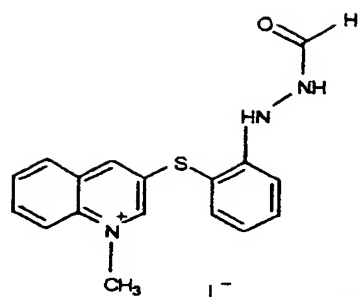


【0100】

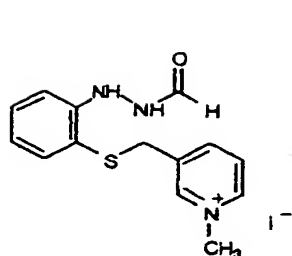
【化30】



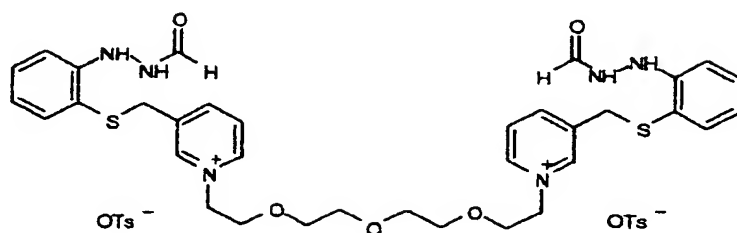
(D-110)



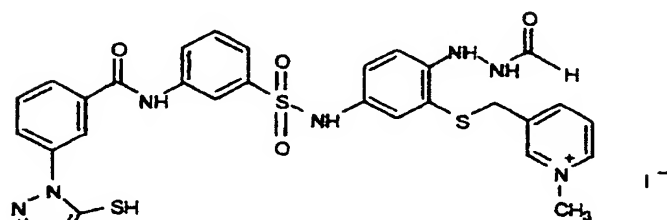
(D-111)



(D-112)



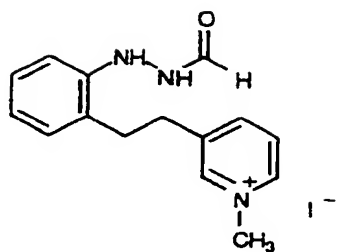
(D-113)



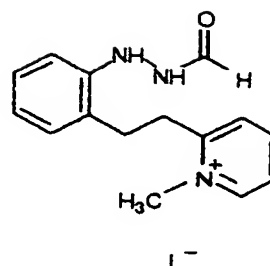
(D-114)

【0101】

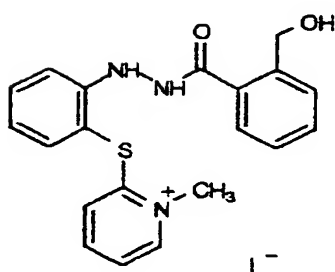
【化 31】



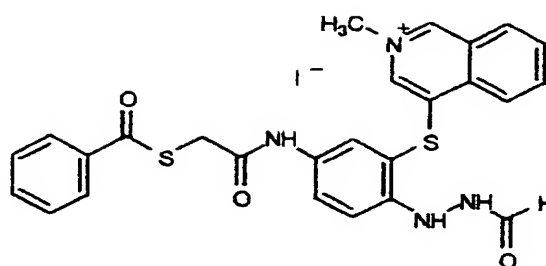
(D-115)



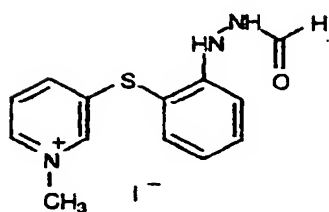
(D-116)



(D-117)



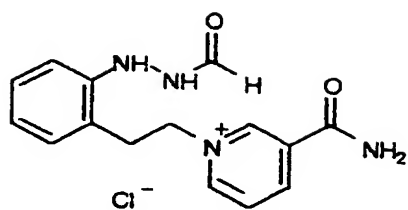
(D-118)



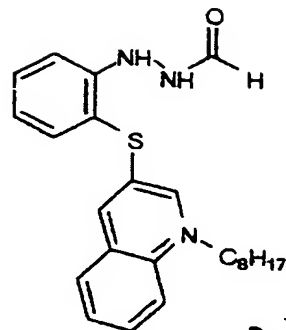
(D-119)

【0102】

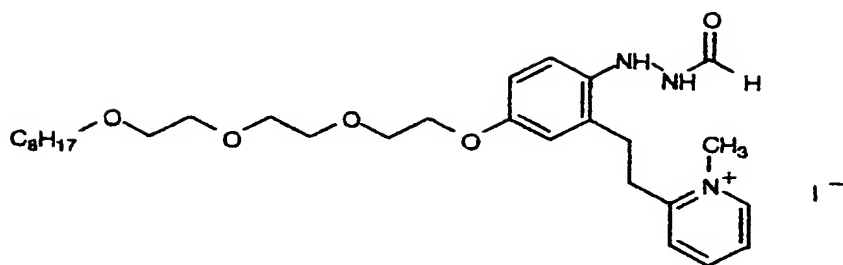
【化 3 2】



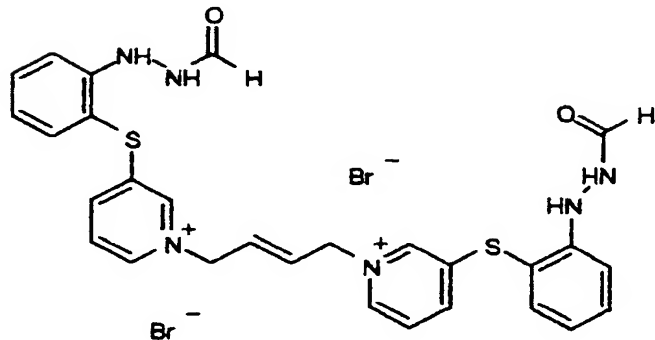
(D-120)



(D-121)



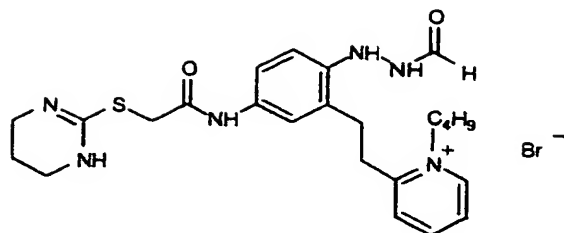
(D-122)



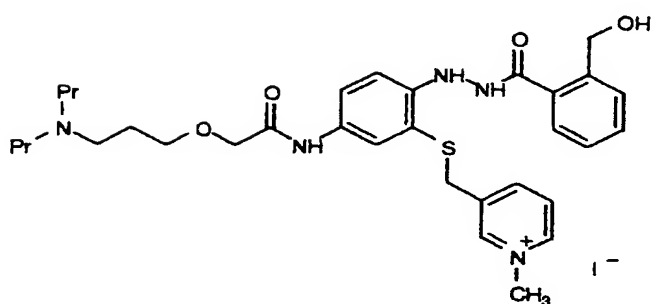
(D-123)

【0103】

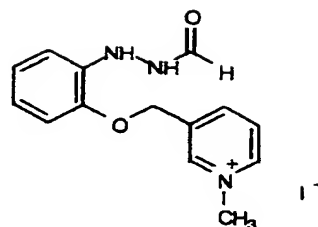
【化 3 3】



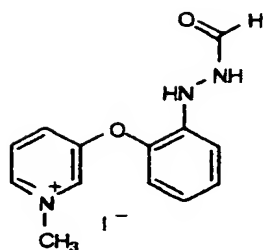
(D-124)



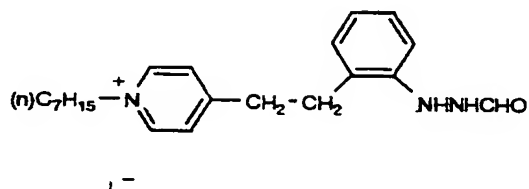
(D-125)



(D-126)



(D-127)



(D-128)

【0104】

本発明に用いられるヒドラジン誘導体としては、上記のもの他に、下記のヒドラジン誘導体も好ましく用いられる。本発明に用いられるヒドラジン誘導体はまた、下記の公報に記載された種々の方法により合成することができる。

【0105】

特公平6-77138号公報に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3頁、4頁に記載の化合物；特公平6-93082号公報に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報8頁～18頁に記載の1～38

の化合物；特開平6-230497号公報に記載の一般式(4)、一般式(5)および一般式(6)で表される化合物で、具体的には同公報25頁、26頁に記載の化合物4-1～化合物4-10、28頁～36頁に記載の化合物5-1～5-42、および39頁、40頁に記載の化合物6-1～化合物6-7；特開平6-289520号公報に記載の一般式(1)および一般式(2)で表される化合物で、具体的には同公報5頁～7頁に記載の化合物1-1)～1-17)および2-1)；特開平6-313936号公報に記載の(化2)および(化3)で表される化合物で、具体的には同公報6頁～19頁に記載の化合物；特開平6-313951号公報に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3頁～5頁に記載の化合物；特開平7-5610号公報に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報5頁～10頁に記載の化合物I-1～I-38；特開平7-77783号公報に記載の一般式(II)で表される化合物で、具体的には同公報10頁～27頁に記載の化合物II-1～II-102；特開平7-104426号公報に記載の一般式(H)および一般式(Ha)で表される化合物で、具体的には同公報8頁～15頁に記載の化合物H-1～H-44；特開平9-22082号公報に記載の、ヒドラジン基の近傍にアニオン性基またはヒドラジンの水素原子と分子内水素結合を形成するノニオン性基を有することを特徴とする化合物で、特に一般式(A)、一般式(B)、一般式(C)、一般式(D)、一般式(E)、一般式(F)で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物N-1～N-30；特開平9-22082号公報に記載の一般式(1)で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物D-1～D-55を挙げることができる。この他、国際公開WO95-32452号公報、国際公開WO95-32453号公報、特開平9-179229号公報、特開平9-235264号公報、特開平9-235265号公報、特開平9-235266号公報、特開平9-235267号公報、特開平9-319019号公報、特開平9-319020号公報、特開平10-130275号公報、特開平11-7093号公報、特開平6-332096号公報、特開平7-209789号公報、特開平8-6193号公報、特開平8-248549号公報、特開平8-248550号公報、特開平8-262609号公報、特開平8-314044号公報、

特開平 8-328184 号公報、特開平 9-80667 号公報、特開平 9-127632 号公報、特開平 9-146208 号公報、特開平 9-160156 号公報、特開平 10-161260 号公報、特開平 10-221800 号公報、特開平 10-213871 号公報、特開平 10-254082 号公報、特開平 10-254088 号公報、特開平 7-120864 号公報、特開平 7-244348 号公報、特開平 7-333773 号公報、特開平 8-36232 号公報、特開平 8-36233 号公報、特開平 8-36234 号公報、特開平 8-36235 号公報、特開平 8-272022 号公報、特開平 9-22083 号公報、特開平 9-22084 号公報、特開平 9-54381 号公報、特開平 10-175946 号公報記載のヒドラジン誘導体も挙げることができる。

【0106】

本発明においてヒドラジン系造核剤は、適当な水混和性有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、ヒドラジン誘導体の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散して用いることもできる。

【0107】

本発明においてヒドラジン系造核剤は、支持体に対してハロゲン化銀乳剤層側であればどの層に添加してもよい。例えば、ハロゲン化銀乳剤層、あるいは他の親水性コロイド層に添加することができるが、ハロゲン化銀乳剤層あるいはそれに隣接する親水性コロイド層に添加することが好ましい。また、2種類以上のヒドラジン系造核剤を併用して使用することもできる。

本発明における造核剤の添加量は、ハロゲン化銀 1 mol に対し $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ mol が好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$ mol がより好ましく、

$2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3} \text{mol}$ が最も好ましい。

【0108】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料中には、造核促進剤を内蔵することができる。

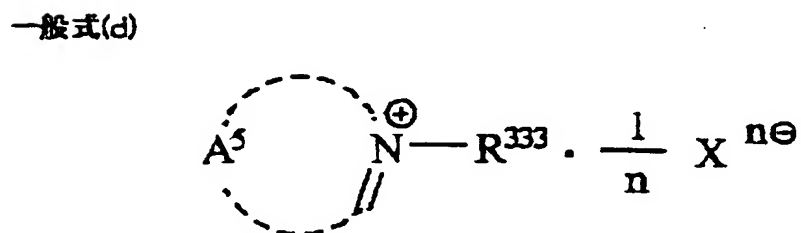
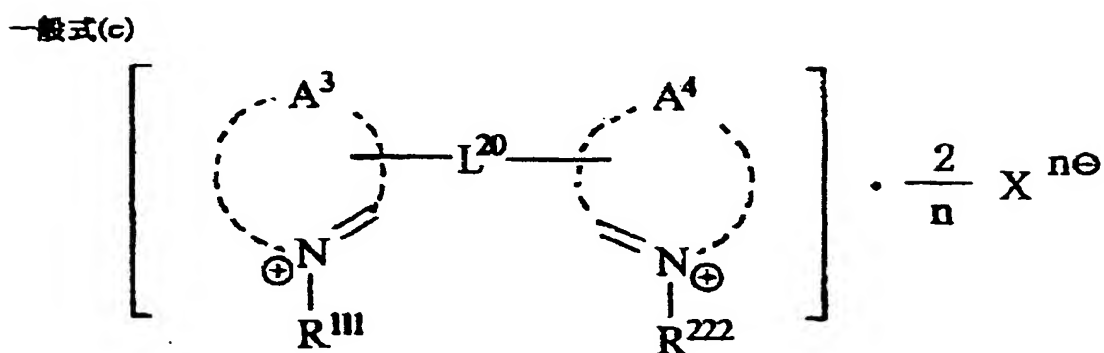
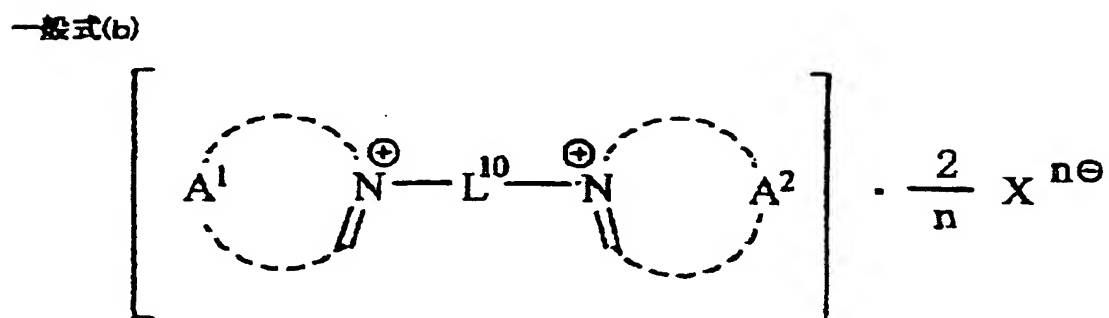
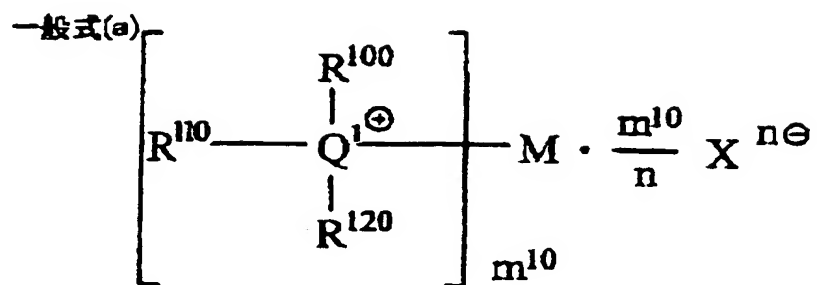
本発明に用いられる造核促進剤としては、アミン誘導体、オニウム塩、ジスルフィド誘導体またはヒドロキシメチル誘導体などが挙げられる。具体的には、特開平7-77783号公報48頁2行～37行に記載の化合物で、具体的には49頁～58頁に記載の化合物A-1)～A-73)；特開平7-84331号公報に記載の(化21)、(化22)および(化23)で表される化合物で、具体的には同公報6頁～8頁に記載の化合物；特開平7-104426号公報に記載の一般式〔Na〕および一般式〔Nb〕で表される化合物で、具体的には同公報16頁～20頁に記載のNa-1～Na-22の化合物およびNb-1～Nb-12の化合物；特開平8-272023号公報に記載の一般式(1)、一般式(2)、一般式(3)、一般式(4)、一般式(5)、一般式(6)および一般式(7)で表される化合物で、具体的には同公報に記載の1-1～1-19の化合物、2-1～2-22の化合物、3-1～3-36の化合物、4-1～4-5の化合物、5-1～5-41の化合物、6-1～6-58の化合物、および7-1～7-38の化合物；特開平9-297377号公報のp55、カラム108の8行～p69、カラム136の44行までに記載の造核促進剤を挙げることができる。

【0109】

本発明に用いられる造核促進剤としては、下記の一般式(a)～一般式(f)で表される4級塩化合物が好ましく、特に一般式(b)で表される化合物が最も好ましい。

【0110】

【化 3 4】



【0 1 1 1】

し単位を、計 20 個以上有しているが、これは複数箇所にもたがって有しているもよい。

【0113】

一般式 (e) において Q^2 は窒素原子またはリン原子を表す。 R^{200} 、 R^{210} 、 R^{220} は一般式 (a) の R^{100} 、 R^{110} 、 R^{120} と同義の基を表す。

一般式 (f) において A^6 は一般式 (b) における A^1 または A^2 と同義の基を表す。但し A^6 が形成する含窒素不飽和ヘテロ環は置換基を有してもよいが、置換基上に 1 級の水酸基を有することはない。一般式 (e) および一般式 (f) において L^{30} はアルキレン基を表し、 Y は $-C(=O)-$ または $-SO_2-$ を表し、 L^{40} は少なくとも 1 つの親水性基を含有する 2 価の連結基を表す。

一般式 (a) ~ 一般式 (f) において X^{n-} は、 n 価の対アニオンを表し、 n は 1 ~ 3 の整数を表す。但し、分子内に別にアニオン基を有し、 $(Q^1)^+$ 、 $(Q^2)^+$ または N^+ と分子内塩を形成する場合、 X^{n-} は必要ない。

【0114】

一般式 (a) において R^{100} 、 R^{110} 、 R^{120} で表される脂肪族基とは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基などの直鎖または分枝状のアルキル基；置換もしくは無置換のベンジル基などのアラルキル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；アリル基、ビニル基、5-ヘキセニル基などのアルケニル基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基などのシクロアルケニル基；フェニルエチニル基等のアルキニル基が挙げられる。芳香族基としてはフェニル基、ナフチル基、フエナントリル基などのアリール基が、またヘテロ環基としては、ピリジル基、キノリル基、フリル基、イミダゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾトリアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、モルホリル基、ピリミジル基、ピロリジル基などが挙げられる。

【0115】

これらの基上に置換した置換基の例としては、 R^{100} 、 R^{110} 、 R^{120} で表される基の他に、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子

、ニトロ基、(アルキルもしくはアリール) アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、(アルキルまたはアリール) チオ基、カルボンアミド基、カルバモイル基、ウレイド基、チオウレイド基、スルホニルウレイド基、スルホンアミド基、スルファモイル基、ヒドロキシル基、スルホニル基、カルボキシル基(カルボキシラートを含む)、スルホ基(スルホナートを含む)、シアノ基、オキシカルボニル基、アシル基、ヘテロ環基(4級化された窒素原子を含むヘテロ環基を含む)等が挙げられる。これら置換基はこれら置換基でさらに置換されていてもよい。

一般式(a)の R^{100} 、 R^{110} 、 R^{120} で表される基は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0 1 1 6】

一般式(a)のMで表される基の例としては、 m^{10} が1を表す時、 R^{100} 、 R^{110} 、 R^{120} と同義の基が挙げられる。 m^{10} が2以上の整数を表す時、MはMに含まれる炭素原子で Q^1 と結合する m^{10} 個の連結基を表し、具体的には、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環基、さらにはこれらの基と $-CO-$ 基、 $-O-$ 基、 $-N(RN)-$ 基、 $-S-$ 基、 $-SO-$ 基、 $-SO_2-$ 、 $-P=O-$ 基を組みあわせて形成される m^{10} 個の連結基を表す(RN は水素原子または R^{100} 、 R^{110} 、 R^{120} と同義の基を表し、分子内に複数の RN が存在する時、これらは同じであっても異なってもよく、さらには互いに結合していてもよい)。Mは任意の置換基を有していてもよく、その置換基としては、 R^{100} 、 R^{110} 、 R^{120} で表される基が有していてもよい置換基と同じものが挙げられる。

【0 1 1 7】

一般式(a)において R^{100} 、 R^{110} 、 R^{120} は、好ましくは炭素数20以下の基であり、 Q^1 がリン原子を表す時、炭素数15以下のアリール基が特に好ましく、 Q^1 が窒素原子を表す時、炭素数15以下のアルキル基、アラルキル基、アリール基が特に好ましい。 m^{10} は1または2が好ましく、 m^{10} が1を表す時、Mは好ましくは炭素数20以下の基であり、総炭素数15以下のアルキル基、アラルキル基、またはアリール基が特に好ましい。 m^{10} が2を表す時、Mで表される2個の有機基は、好ましくはアルキレン基、アリーレン基、さらにはこれらの基

と-CO-基、-O-基、-N(RN)-基、-S-基、-SO₂-基を組みあわせて形成される2価の基である。 m^{10} が2を表す時、MはMに含まれる炭素原子でQ¹と結合する総炭素数20以下の2価の基であることが好ましい。なおM、あるいはR¹⁰⁰、R¹¹⁰、R¹²⁰が、エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を複数個含む場合、以上述べた総炭素数の好ましい範囲は、その限りではない。また m^{10} が2以上の整数を表す時、分子内にR¹⁰⁰、R¹¹⁰、R¹²⁰はそれぞれ複数存在するが、その複数のR¹⁰⁰、R¹¹⁰、R¹²⁰はそれぞれ同じであっても異なってもよい。

【0118】

一般式(a)で表される4級塩化合物は、分子内にエチレンオキシ基またはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を計20個以上有するが、これは1箇所に置換されていても、あるいは複数箇所にまたがって置換されていてもよい。 m^{10} が2以上の整数を表す時、Mで表される連結基に、エチレンオキシ基またはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を計20個以上有していることがより好ましい。

【0119】

一般式(b)、一般式(c)または一般式(d)において、A¹、A²、A³、A⁴、A⁵は4級化された窒素原子を含む、置換または無置換の不飽和ヘテロ環を完成させるための有機残基を表し、炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子および水素原子を含んでもよく、さらにベンゼン環が縮環してもかまわない。

A¹、A²、A³、A⁴、A⁵が形成する不飽和ヘテロ環の例としては、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、イミダゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾチアゾール環、ピリミジン環、ピラゾール環などを挙げることができる。特に好ましくは、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環である。

A¹、A²、A³、A⁴、A⁵が4級化された窒素原子と共に形成する不飽和ヘテロ環は、置換基を有していてもよい。この場合の置換基の例としては、一般式(a)のR¹⁰⁰、R¹¹⁰、R¹²⁰で表される基が有していてもよい置換基と同じものが挙げられる。置換基として好ましくは、ハロゲン原子(特に塩素原子)、炭素数20以下のアリール基(特にフェニル基が好ましい)、アルキル基、アルキニ

ル基、カルバモイル基、（アルキルもしくはアリール）アミノ基、（アルキルもしくはアリール）オキシカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、（アルキルもしくはアリール）チオ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、スルホ基（スルホナートを含む）、カルボキシル基（カルボキシラートを含む）、シアノ基、等が挙げられる。特に好ましくは、フェニル基、アルキルアミノ基、カルボンアミド基、塩素原子、アルキルチオ基等であり、最も好ましくはフェニル基である。

【0120】

L¹⁰、L²⁰で表される2価の連結基は、アルキレン、アリーレン、アルケニレン、アルキニレン、2価のヘテロ環基、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}(\text{RN}')$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{PO}-$ を単独または組合せて構成されるものが好ましい。ただしRN'はアルキル基、アラルキル基、アリール基、水素原子を表す。L¹⁰、L²⁰で表される2価の連結基は任意の置換基を有していてもよい。置換基の例としては、一般式(a)のR¹⁰⁰、R¹¹⁰、R¹²⁰で表される基が有していてもよい置換基と同じものが挙げられる。L¹⁰、L²⁰の特に好ましい例として、アルキレン、アリーレン、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{N}(\text{RN}')$ を単独または組合せて構成されるものを挙げることができる。

【0121】

R¹¹¹、R²²²、R³³³は炭素数1～20のアルキル基またはアラルキル基が好ましく、各々同じでも異なってもよい。R¹¹¹、R²²²、R³³³は置換基を有していてもよく、置換基としては、一般式(a)のR¹⁰⁰、R¹¹⁰、R¹²⁰で表される基が有していてもよい置換基と同じものが挙げられる。特に好ましくは、R¹¹¹、R²²²、R³³³は各々炭素数1～10のアルキル基またはアラルキル基である。その好ましい置換基の例としては、カルバモイル基、オキシカルボニル基、アシル基、アリール基、スルホ基（スルホナートを含む）、カルボキシル基（カルボキシラートを含む）、ヒドロキシ基、（アルキルまたはアリール）アミノ基、アルコキシ基を挙げることができる。

但しR¹¹¹、R²²²、R³³³にエチレンオキシ基またはプロピレンオキシ基の繰

り返し単位を複数個含む場合、以上の R^{111} 、 R^{222} 、 R^{333} について述べた炭素数の好ましい範囲は、その限りではない。

【0122】

一般式 (b) または一般式 (c) で表される 4 級塩化合物は、分子内にエチレンオキシ基またはプロピレンオキシ基の繰返し単位を計 20 個以上有するが、これは 1 箇所には置換されていても、あるいは複数箇所に置換されていてもよく、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 R^{111} 、 R^{222} 、 L^{10} 、 L^{20} のいずれに置換されていてもよいが、好ましくは、 L^{10} または L^{20} で表される連結基に、エチレンオキシ基またはプロピレンオキシ基の繰返し単位を計 20 個以上有していることが好ましい。

【0123】

一般式 (d) で表される 4 級塩化合物は、分子内にエチレンオキシ基またはプロピレンオキシ基の繰返し単位を計 20 個以上有するが、これは 1 箇所には置換されていても、あるいは複数箇所に置換されていてもよく、 A^5 または R^{333} の何れに置換されていてもよいが、好ましくは、 R^{333} で表される基に、エチレンオキシ基またはプロピレンオキシ基の繰返し単位を計 20 個以上有していることが好ましい。

【0124】

一般式 (a)、一般式 (b)、一般式 (c)、および一般式 (d) で表される 4 級塩化合物は、エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基とを、同時に繰返し含んでいてもよい。またエチレンオキシ基またはプロピレンオキシ基の繰返し単位を複数個含む場合に、繰返し個数は、厳密に 1 つの値を取っていても、あるいは平均値として与えられてもよく、後者の場合、4 級塩化合物としては、ある程度の分子量分布を持つ、混合物となる。

本発明においてはエチレンオキシ基の繰返し単位を計 20 個以上有する場合がより好ましく、さらに計 20 個～計 67 個有する場合が好ましい。

【0125】

一般式 (e) において Q^2 、 R^{200} 、 R^{210} 、 R^{220} は、それぞれ一般式 (a) における Q^1 、 R^{100} 、 R^{110} 、 R^{120} と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同

じである。

一般式 (f) において A^6 は、一般式 (b) における A^1 または A^2 と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。但し、一般式 (f) の A^6 が 4 級化された窒素原子と共に形成する含窒素不飽和ヘテロ環は、置換基を有していてもよいが、1 級の水酸基を含む置換基を有することはない。

【0126】

一般式 (e) および一般式 (f) において L^{30} はアルキレン基を表す。アルキレン基としては、直鎖、分岐、あるいは環状の、置換または無置換のアルキレン基で、炭素数 1 ~ 20 のものが好ましい。またエチレン基に代表される飽和のもののみならず、 $-CH_2C_6H_4CH_2-$ や $-CH_2CH=CHCH_2-$ に代表される不飽和の基が含まれているものでもよい。また L^{30} が置換基を有する時、その置換基としては一般式 (a) の R^{100} 、 R^{110} 、 R^{120} で表される基が有していてもよい置換基の例が挙げられる。

L^{30} としては炭素数が 1 ~ 10 の、直鎖または分岐の飽和の基が好ましい。さらに好ましくは、置換もしくは無置換の、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基で、特に好ましくは置換もしくは無置換の、メチレン基またはエチレン基で、最も好ましくは置換もしくは無置換のメチレン基である。

【0127】

一般式 (e) および一般式 (f) において L^{40} は、少なくとも 1 つの親水性基を有する 2 価の連結基を表す。ここに親水性基とは $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-O-$ 、 $-P(=O)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-NH-SO_2NH-$ 、 $-NHCONH-$ 、アミノ基、グアニノ基、アンモニオ基、4 級化された窒素原子を含むヘテロ環基の各基、あるいはこれらの基の組み合わせからなる基を表す。これらの親水性基とアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、ヘテロ環基を適宜組み合わせて L^{40} が構成される。

L^{40} を構成するアルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、ヘテロ環基等の基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、一般式 (a) の R^{100} 、 R^{110} 、 R^{120} で表される基が有していてもよい置換基の例と同じものが挙げられる。

L⁴⁰において親水性基はL⁴⁰を分断する形態で存在していても、L⁴⁰上の置換基の一部として存在していてもよいが、L⁴⁰を分断する形態で存在していることがより好ましい。例えば-C(=O)-、-SO₂-、-SO-、-O-、-P(=O)=、-CONH-、-SO₂NH-、-NH₂SO₂NH-、-NHCONH-、カチオン性基（具体的には窒素またはリンの4級塩構造、あるいは4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環）、アミノ基、グアジニノ基の各基、あるいはこれらの基の組み合わせからなる2価の基が、L⁴⁰を分断する形態で存在している場合である。

【0128】

L⁴⁰が有する親水性基として好ましい例の1つは、エーテル結合とアルキレン基を組み合わせた、エチレンオキシ基やプロピレンオキシ基の繰り返し単位を複数個有する基である。その重合度または平均重合度は、2～67個が好ましい。

L⁴⁰が有する親水性基としてはまた、-SO₂-、-SO-、-O-、-P(=O)=、-C(=O)-、-CONH-、-SO₂NH-、-NH₂SO₂NH-、-NHCONH-、アミノ基、グアジニノ基、アンモニオ基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基等の基を組み合わせた結果として、あるいはまたはL⁴⁰の有する置換基として、解離性基を含む場合も好ましい。ここで解離性基とは、アルカリ性の現像液で解離しうる酸性度の低いプロトンをもつ基もしくは部分構造、あるいはまたその塩を意味し、具体的には、例えばカルボキシ基(-COOH)、スルホ基(-SO₃H)、ホスホン酸基(-PO₃H)、リン酸基(-OPO₃H)、ヒドロキシ基(-OH基)、メルカプト基(-SH)、-SO₂NH₂基、N-置換のスルホンアミド基(-SO₂NH-基、-CONH₂SO₂-基、-SO₂NH₂SO₂-基)、-CONHCO-基、活性メチレン基、含窒素ヘテロ環基に内在する-NH-基、またはこれらの塩のことである。

【0129】

L⁴⁰は好ましくはアルキレン基またはアリーレン基と、-C(=O)-、-SO₂-、-O-、-CONH-、-SO₂NH-、-NH₂SO₂NH-、-NHCONH-、およびアミノ基を適宜組み合わせたものが用いられる。より好ましくは炭素数2～5のアルキレン基と-C(=O)-、-SO₂-、-O-、-CO

NH-、-SO₂NH-、-NH-SO₂NH-、-NHCONH-を適宜組み合わせたものが用いられる。

Yは-C(=O)-または-SO₂-を表す。好ましくは-C(=O)-が用いられる。

【0130】

一般式(a)～一般式(f)においてXⁿ⁻で表される対アニオンの例としては、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンなどのハロゲンイオン、アセテートイオン、オキサレートイオン、フマレートイオン、ベンゾエートイオンなどのカルボキシレートイオン、p-トルエンスルホネート、メタンスルホネート、ブタンスルホネート、ベンゼンスルホネートなどのスルホネートイオン、硫酸イオン、過塩素酸イオン、炭酸イオン、硝酸イオン等が挙げられる。

Xⁿ⁻で表される対アニオンとしては、ハロゲンイオン、カルボキシレートイオン、スルホネートイオン、硫酸イオンが好ましく、nは1または2が好ましい。Xⁿ⁻としては、クロロイオンまたはブロモイオンが特に好ましく、クロロイオンが最も好ましい。

ただし、分子内に別にアニオン基を有し、(Q¹)⁺、(Q²)⁺またはN⁺と分子内塩を形成する場合、Xⁿ⁻は必要ない。

【0131】

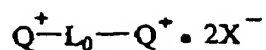
本発明で用いる4級塩化合物としては、一般式(b)、一般式(c)、一般式(f)で表される4級塩化合物がより好ましく、中でも一般式(b)および一般式(f)で表される4級塩化合物が特に好ましい。さらに一般式(b)においては、L¹⁰で表される連結基にエチレンオキシ基の繰り返し単位を20個以上有する場合が好ましく、さらに20個～67個有する場合が特に好ましい。また一般式(f)においては、A⁶が形成する不飽和ヘテロ環化合物が4-フェニルピリジン、イソキノリン、キノリンを表す時が特に好ましい。

【0132】

次に一般式(a)～一般式(f)で表される4級塩化合物の具体例を示す。以下において、Phはフェニル基を表す。ただし本発明は以下の化合物例によって限定されるものではない。

【0133】

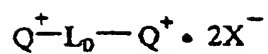
【化36】

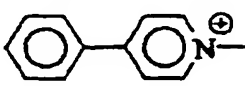

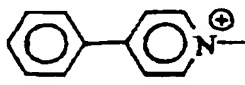

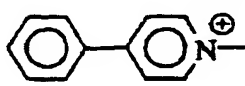
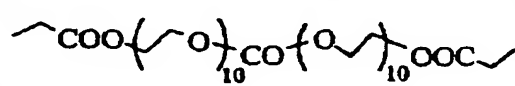
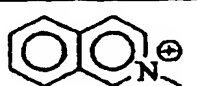

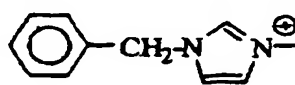
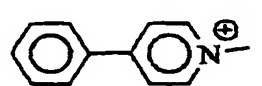
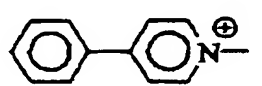
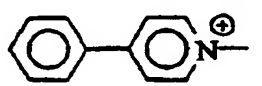
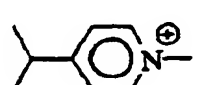
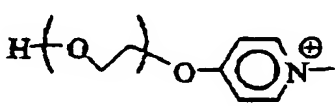
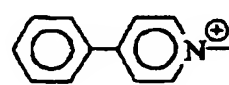
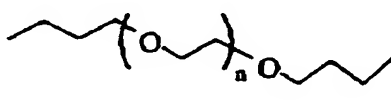


No.	$Q^+ =$	$L_0 =$	$X^- =$
1		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-OC_2H_4-$ $n=20$	Cl^-
2		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-OC_2H_4-$ $n=32$	Cl^-
3		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-OC_2H_4-$ $n=43$	Cl^-
4		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-OC_2H_4-$ $n=62$	Cl^-
5		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-OC_2H_4-$ $n=21$	Cl^-
6		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-OC_2H_4-$ $n=43$	Cl^-
7		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-OC_2H_4-$ $n=20$	Cl^-
8		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-OC_2H_4-$ $n=43$	Cl^-
9	CH_3CONH-	$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-OC_2H_4-$ $n=21$	Cl^-
10		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-OC_2H_4-$ $n=43$	Cl^-
11		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-OC_2H_4-$ $n=67$	Cl^-

【0134】

【化 37】



No.	$Q^+ =$	$L_0 =$	$X^- =$
12			Cl^-
13			Cl^-
14			Cl^-
15			Cl^-
16		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-OC_2H_4-$ $n \approx 42$	Cl^-
17		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-OC_2H_4-$ $n \approx 62$	$Ph-SO_3^-$
18		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-OC_2H_4-$ $n \approx 43$	Br^-
19		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-OC_2H_4-$ $n=20$	$(COO)_2^{2-}$
20		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-OC_2H_4-$ $n \approx 34$	Cl^-
21		$-(CH_2)_5-$	$CH_3SO_3^-$
22			Cl^-

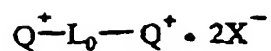
【0135】

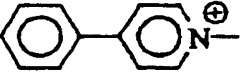
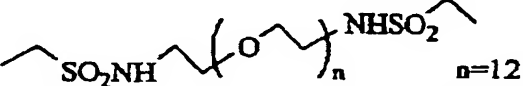
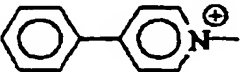
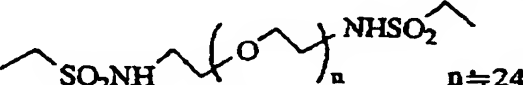
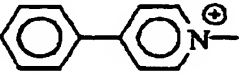
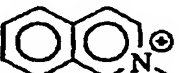

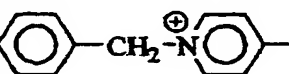
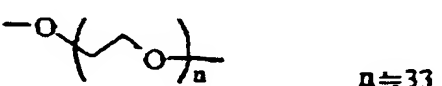
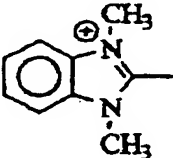





【化 38】

23	$\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{OOCCH}_2\text{PPh}_3^{\oplus} \cdot 2\text{Br}^{\ominus}$	$n \approx 43$
24	$\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{OH} \cdot \text{Br}^{\ominus}$	$n \approx 33$
25	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^{\oplus}(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2 \cdot \text{Cl}^{\ominus}$	$n \approx 33$
26	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^{\oplus}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Cl}^{\ominus}$	$n \approx 43$
27	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_2)_{20}\text{O}(\text{CH}_2)_{20}\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{20}\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2 \cdot \text{Cl}^{\ominus}$	
28	$\text{C}_4\text{H}_9(\text{CH}_2)_{20}\text{SCH}_2\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^{\oplus}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Cl}^{\ominus}$	
29	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^{\oplus}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_n\text{OH} \cdot \text{Cl}^{\ominus}$	$n \approx 67$
30	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^{\oplus}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COO}(\text{CH}_2)_{33}\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}^{\oplus}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5 \cdot 2\text{Cl}^{\ominus}$	
31	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^{\oplus}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{NHCONH}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{NHCOCH}(\text{CH}_3)\text{N}^{\oplus}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5 \cdot 2\text{Cl}^{\ominus}$	

【0136】

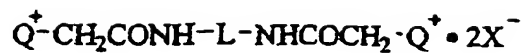
【化 39】

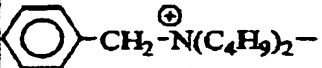
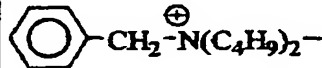
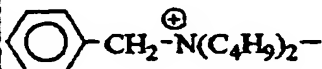
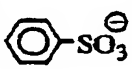
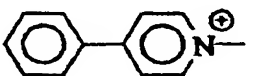
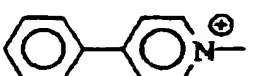
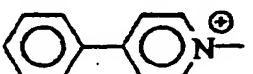
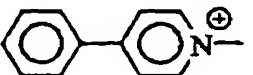


No.	$Q^+=$	$L_0=$	$X^-=$
32			Cl^-
33			Br^-
34		$-(CH_3)_3CONH(CH_2)_4O(CH_2)_4NHCO(CH_2)_3-$	Cl^-
35		$-(CH_3)_3CONH(CH_2)_4O(CH_2)_4NHCO(CH_2)_3-$	Cl^-
36		$-CH_2-C_6H_4-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-C_6H_4-CH_2-$	Cl^-
37			Cl^-
38			Cl^-
39	$(C_4H_9)_3N^+$		Cl^-
40	$(C_8H_{17})_2N^+-CH_3$		Cl^-
41	Ph_3P^+		Cl^-
42	Ph_3P^+		Br^-

【0137】

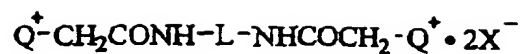
【化 40】

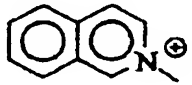
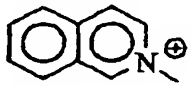
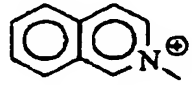
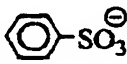
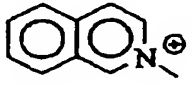
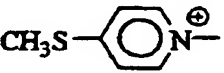

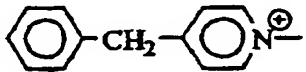
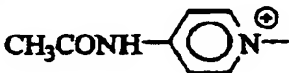
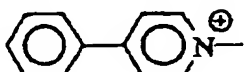
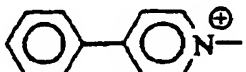
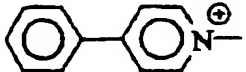


No.	$Q^+=$	$L=$	$X^-=$
43	$PhP^{\oplus}-$	$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-$ $n=3$	Cl^{\ominus}
44	$PhP^{\oplus}-$	$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-$ $n=20$	Br^{\ominus}
45	$PhP^{\oplus}-$	$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-$ $n=34$	Cl^{\ominus}
46	$PhP^{\oplus}-$	$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-$ $n=67$	Cl^{\ominus}
47		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-$ $n=12$	Cl^{\ominus}
48		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-$ $n=30$	Br^{\ominus}
49		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-$ $n=43$	
50		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-$ $n=3$	Cl^{\ominus}
51		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-$ $n=12$	Cl^{\ominus}
52		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-$ $n=20$	Cl^{\ominus}
53		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-$ $n=43$	Cl^{\ominus}

【0138】

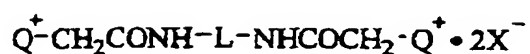
【化 4 1】

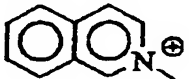
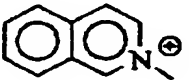
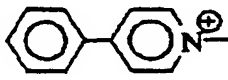
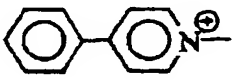
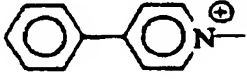
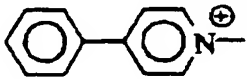
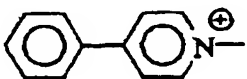


No.	$Q^+ =$	$L =$	$X^- =$
54		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-$ $n=2$	Cl^-
55		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-$ $n=12$	Br^-
56		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-$ $n=30$	
57		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-$ $n \approx 67$	$(COO)_2^{2-}$
58		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-$ $n=12$	Cl^-
59		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-$ $n=20$	Cl^-
60		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-$ $n=30$	Cl^-
61		$-C_2H_4-(OC_2H_4)_n-$ $n \approx 67$	Cl^-
62		$-C_3H_6-(OC_2H_4)_n-OC_3H_6-$ $n=2$	Cl^-
63		$-C_3H_6-(OC_2H_4)_n-OC_3H_6-$ $n=20$	Cl^-
64		$-C_3H_6-(OC_2H_4)_n-OC_3H_6-$ $n \approx 43$	Cl^-

【0139】

【化 4 2】

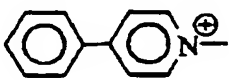

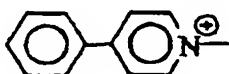

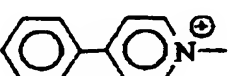
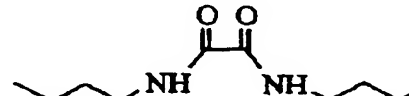
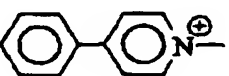
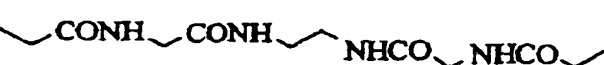
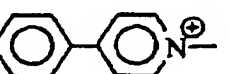

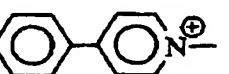

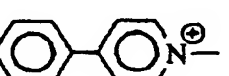

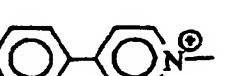
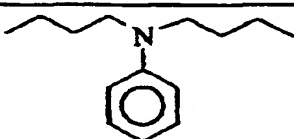
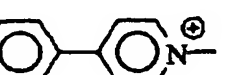
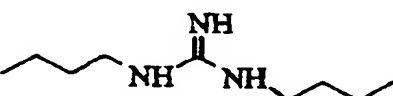
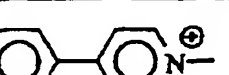

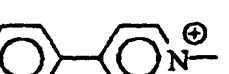



No.	$Q^+ =$	$L =$	$X^- =$
65	Ph_3P^{\oplus}	$-C_3H_6-(OC_2H_4)_n-OC_3H_6-$ $n=2$	Cl^{\ominus}
66	Ph_3P^{\oplus}	$-C_3H_6-(OC_2H_4)_n-OC_3H_6-$ $n=12$	Cl^{\ominus}
67		$-C_3H_6-(OC_2H_4)_n-OC_3H_6-$ $n=20$	Cl^{\ominus}
68		$-C_3H_6-(OC_2H_4)_n-OC_3H_6-$ $n \approx 43$	Cl^{\ominus}
69	$(C_3H_7)_3N^{\oplus}$	$-C_3H_6-(OC_2H_4)_n-OC_3H_6-$ $n \approx 67$	Cl^{\ominus}
70	$(C_3H_7)_3N^{\oplus}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -CHCH_2-(OC_2H_4)_n-OCH_2CH- \\ \\ CH_3 \end{array}$ $n=12$	Cl^{\ominus}
71		$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -CHCH_2-(OC_2H_4)_n-OCH_2CH- \\ \\ CH_3 \end{array}$ $n \approx 18$	Cl^{\ominus}
72		$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -CHCH_2-(OC_2H_4)_n-OCH_2CH- \\ \\ CH_3 \end{array}$ $n=20$	Cl^{\ominus}
73		$-C_2H_4-(OCH_2CH(CH_3))_n-$ $n=4$	Cl^{\ominus}
74		$-C_2H_4-(OCH_2CH(CH_3))_n-$ $n \approx 13$	Cl^{\ominus}
75		$CH_3(CH_2)_3(OCH_2CH_2)_3NHCONH(CH_2)_3OCH_3$	Cl^{\ominus}

【0140】

【化 4 3】



No.	$Q^+ =$	$L =$	$X^- =$
76			Cl^-
77			Cl^-
78			Cl^-
79			Cl^-
80			Cl^-
81			Cl^-
82			Cl^-
83			Cl^-
84			Cl^-
85			Cl^-
86			Cl^-

【0 1 4 1】

一般式 (a) ~ 一般式 (f) で表される 4 級塩化合物は、公知の方法により容易に合成することができる。

【0142】

本発明に使用できる造核促進剤は、適当な水混和性有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

【0143】

また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、造核促進剤の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0144】

本発明に使用できる造核促進剤は、支持体に対してハロゲン化銀乳剤層側のハロゲン化銀乳剤を含まない親水性コロイド層からなる非感光層に添加することが好ましく、特に該ハロゲン化銀乳剤層と支持体の間の親水性コロイド層からなる非感光層に添加することが好ましい。

造核促進剤の添加量はハロゲン化銀 1 mol に対し $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-2}$ mol が好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-2}$ mol がより好ましく、 $2 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ mol が最も好ましい。また、2 種類以上の造核促進剤を併用して使用することもできる。

【0145】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられる各種添加剤に関しては、特に制限はなく、例えば、特開平 3-39948 号公報第 10 頁右下 11 行目 ~ 同公報第 12 頁左下 5 行目に記載のポリヒドロキシベンゼン化合物（具体的には、同公報に記載の化合物 (III) - 1 ~ 25 の化合物）；特開平 1-118832 号公報に記載の一般式 (I) で表される実質的には可視域に吸収極大を持たない

化合物（具体的には、同公報に記載の化合物 I-1～I-26 の化合物）；特開平 2-103536 号公報第 17 頁右下 19 行目～同公報 18 頁右上 4 行目に記載のカブリ防止剤；特開平 2-103536 号公報第 18 頁左下 12 行目～同頁左下 20 行目に記載のポリマーラテックス；特開平 9-179228 号公報に記載の一般式（I）で表される活性メチレン基を有するポリマーラテックス（具体的には同公報に記載の化合物 I-1～I-16）；特開平 9-179228 号公報に記載のコア／シェル構造を有するポリマーラテックス（具体的には同公報に記載の化合物 P-1～P-55）；特開平 7-104413 号公報第 14 頁左 1 行目～同頁右 30 行目に記載の酸性ポリマーラテックス（具体的には同公報 15 頁に記載の化合物 II-1）～II-9））；特開平 2-103536 号公報第 19 頁左上 15 行目～同公報 19 頁右上 15 行目に記載のマット剤、滑り剤、可塑剤；特開平 2-103536 号公報第 18 頁右上 5 行目～同頁右上 17 行目に記載の硬膜剤；特開平 2-103536 号公報第 18 頁右下 6 行目～同公報 19 頁左上 1 行目に記載の酸基を有する化合物；特開平 2-18542 号公報第 2 頁左下 13 行目～同公報第 3 頁右上 7 行目に記載の導電性物質（具体的には、同公報第 2 頁右下 2 行目～同頁右下 10 行目に記載の金属酸化物、および同公報に記載の化合物 P-1～P-7 の導電性高分子化合物）；特開平 2-103536 号公報第 17 頁右下 1 行目～同頁右上 18 行目に記載の水溶性染料；特開平 9-179243 号公報記載の一般式（FA）、一般式（FA1）、一般式（FA2）、一般式（FA3）で表される固体分散染料（具体的には同公報記載の化合物 F1～F34、特開平 7-152112 号公報記載の（II-2）～（II-24）、特開平 7-152112 号公報記載の（III-5）～（III-18）、特開平 7-152112 号公報記載の（IV-2）～（IV-7）、特開平 2-294638 号公報および特開平 5-11382 号公報に記載の固体分散染料）；特開平 5-274816 号公報に記載の酸化されることにより現像抑制剤を放出しうるレドックス化合物、好ましくは同公報に記載の一般式（R-1）、一般式（R-2）、一般式（R-3）で表されるレドックス化合物（具体的には、同公報に記載の化合物 R-1～R-68 の化合物）；特開平 2-18542 号公報第 3 頁右下 1 行目～20 行目に記載のバインダーを挙げることができる。

【0146】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料の乳剤層および保護層を含めた親水性コロイド層の膨潤率は80～150%の範囲が好ましく、より好ましくは90～140%の範囲である。親水性コロイド層の膨潤率は、ハロゲン化銀写真感光材料における乳剤層および保護層を含めた親水性コロイド層の厚み (d_0) を測定し、該ハロゲン化銀写真感光材料を25℃の蒸留水に1分間浸漬し、膨潤した厚み (Δd) を測定し、膨潤率 (%) = $(\Delta d \div d_0) \times 100$ の計算式によって求める。

【0147】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料のハロゲン化銀乳剤層が塗布されている側の膜面 pH は7.5以下であることが好ましく、4.5～6.0であることがより好ましく、4.8～6.0であることがさらに好ましい。4.5未満であると乳剤層の硬膜進行が遅くなる傾向がある。

【0148】

以下に本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いることができる現像液、定着液などの処理剤および処理方法等について述べるが、言うまでもなく本発明は以下の記述および具体例に限定されるものではない。

【0149】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料の現像処理には、公知の方法のいずれを用いることもできる。また、現像処理液としては公知のものを用いることができる。

【0150】

本発明に使用する現像液（以下、現像開始液および現像補充液の双方をまとめて現像液という。）に用いる現像主薬には特別な制限はないが、ジヒドロキシベンゼン類や、アスコルビン酸誘導体、ヒドロキノンモノスルホン酸塩を含むことが好ましく、単独使用でも併用でもよい。特に、ジヒドロキシベンゼン系現像主薬およびこれと超加成性を示す補助現像主薬を含有することが好ましく、ジヒドロキシベンゼン類やアスコルビン酸誘導体と1-フェニル-3-ピラゾリドン類の組み合わせ、またはジヒドロキシベンゼン類やアスコルビン酸誘導体とp-

アミノフェノール類の組み合わせなどを挙げることができる。

本発明に用いる現像主薬において、ジヒドロキシベンゼン現像主薬としてはハイドロキノン、クロロハイドロキノン、イソプロピルハイドロキノン、メチルハイドロキノンなどがあるが、特にハイドロキノンが好ましい。またアスコルビン酸誘導体現像主薬としては、アスコルビン酸およびイソアスコルビン酸とそれらの塩があるが、特にエリソルビン酸ナトリウムが素材コストの点から好ましい。

【0151】

本発明に用いる 1-フェニル-3-ピラゾリドンまたはその誘導体の現像主薬としては、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4、4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンなどがある。

本発明に用いる p-アミノフェノール系現像主薬として N-メチル-p-アミノフェノール、p-アミノフェノール、N-(β -ヒドロキシフェニル)-p-アミノフェノール、N-(4-ヒドロキシフェニル)グリシン、o-メトキシ-p-(N,N-ジメチルアミノ)フェノール、o-メトキシ-p-(N-メチルアミノ)フェノールなどがあるが、なかでも N-メチル-p-アミノフェノール、または特開平 9-297377 号公報および特開平 9-297378 号公報に記載のアミノフェノール類が好ましい。

【0152】

ジヒドロキシベンゼン系現像主薬は通常 $0.05 \text{ mol/L} \sim 0.8 \text{ mol/L}$ の量で用いられるのが好ましい。またジヒドロキシベンゼン類と 1-フェニル-3-ピラゾリドン類または p-アミノフェノール類の組み合わせを用いる場合には前者を $0.05 \text{ mol/L} \sim 0.6 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.10 \text{ mol/L} \sim 0.5 \text{ mol/L}$ 、後者を 0.06 mol/L 以下、好ましくは $0.03 \text{ mol/L} \sim 0.003 \text{ mol/L}$ の量で用いるのが好ましい。

【0153】

アスコルビン酸誘導体現像主薬は、通常 $0.01 \text{ mol/L} \sim 0.5 \text{ mol/L}$ の量で用いられるのが好ましく、 $0.05 \text{ mol/L} \sim 0.3 \text{ mol/L}$ がより好ましい。またアスコルビン酸誘導体と 1-フェニル-3-ピラゾリドン類も

しくは p -アミノフェノール類の組み合わせを用いる場合にはアスコルビン酸誘導体を $0.01\text{ mol/L} \sim 0.5\text{ mol/L}$ 、1-フェニル-3-ピラゾリドン類もしくは p -アミノフェノール類を $0.005\text{ mol/L} \sim 0.2\text{ mol/L}$ の量で用いるのが好ましい。

【0154】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料を処理する際の現像液には、通常用いられる添加剤（例えば現像主薬、アルカリ剤、 pH 緩衝剤、保恒剤、キレート剤等）を含有させることができる。以下にこれらの具体例を示すが、本発明で用いることができるものはこれらに限定されるものではない。

現像処理する際の現像液に用いられる緩衝剤としては、炭酸塩、特開昭62-186259号公報に記載のほう酸、特開昭60-93433号公報に記載の糖類（例えばサッカロース）、オキシム類（例えばアセトオキシム）、フェノール類（例えば5-スルホサリチル酸）、第3リン酸塩（例えばナトリウム塩、カリウム塩）などが用いられ、好ましくは炭酸塩が用いられる。緩衝剤、特に炭酸塩の使用量は、好ましくは 0.05 mol/L 以上、特に $0.08 \sim 1.0\text{ mol/L}$ である。

【0155】

本発明においては、現像開始液および現像補充液の双方が、該液1Lに 0.1 mol の水酸化ナトリウムを加えたときの pH 上昇が 0.8 以下であることが好ましい。使用する現像開始液ないし現像補充液がこの性質を有することを確認する方法としては、試験する現像開始液ないし現像補充液の pH を 10.5 に合わせ、ついでこの液1Lに水酸化ナトリウムを 0.1 mol 添加し、この時の液の pH 値を測定し、 pH 値の上昇が 0.8 以下であれば上記に規定した性質を有すると判定する。本発明では特に、上記試験を行った時の pH 値の上昇が 0.7 以下である現像開始液および現像補充液を用いることが好ましい。

【0156】

本発明に用いられる保恒剤としては亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム、ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムなどがある。亜硫酸塩は好ましくは $0.$

2 mol/L 以上、特に 0.3 mol/L 以上用いられるが、あまりに多量添加すると現像液中の銀汚れの原因になるので、上限は 1.2 mol/L とするのが望ましい。特に好ましくは、0.35～0.7 mol/L である。

ジヒドロキシベンゼン系現像主薬の保恒剤として、亜硫酸塩と併用して前記のアスコルビン酸誘導体を少量使用してもよい。なかでも素材コストの点からエリソルビン酸ナトリウムを用いることが好ましい。添加量はジヒドロキシベンゼン系現像主薬に対して、mol 比で 0.03～0.12 の範囲が好ましく、特に好ましくは 0.05～0.10 の範囲である。保恒剤としてアスコルビン酸誘導体を使用する場合には現像液中にホウ素化合物を含まないことが好ましい。

【0157】

上記以外に用いられる添加剤としては、臭化ナトリウム、臭化カリウムのような現像抑制剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジメチルホルムアミドのような有機溶剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、イミダゾールまたはその誘導体等の現像促進剤、ヘテロ環メルカプト化合物（例えば 3-（5-メルカプトテトラゾール-1-イル）ベンゼンスルホン酸ナトリウム、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールなど）、特開昭 62-212651 号公報に記載の化合物を物理現像ムラ防止剤として添加することもできる。

また、メルカプト系化合物、インダゾール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾイミダゾール系化合物をカブリ防止剤または黒ポツ（black pepper）防止剤として含んでもよい。具体的には、5-ニトロインダゾール、5-p-ニトロベンゾイルアミノインダゾール、1-メチル-5-ニトロインダゾール、6-ニトロインダゾール、3-メチル-5-ニトロインダゾール、5-ニトロベンゾイミダゾール、2-イソプロピル-5-ニトロベンゾイミダゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、4-（（2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール-2-イル）チオ）ブタンスルホン酸ナトリウム、5-アミノ-1,3,4-チアジアゾール-2-チオール、メチルベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、2-メルカプトベンゾトリアゾールなどを挙げることができる。これらの添加剤の量は、通常現像液 1 L あたり 0.01～10 mmol であり、

より好ましくは 0.1 ~ 2 mmol である。

【0158】

さらに本発明で用いられる現像液中には各種の有機、無機のキレート剤を単独または併用で用いることができる。

無機キレート剤としては例えば、テトラポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムなどを用いることができる。

一方、有機キレート剤としては、主に有機カルボン酸、アミノポリカルボン酸、有機ホスホン酸、アミノホスホン酸および有機ホスホノカルボン酸を用いることができる。

有機カルボン酸としては例えば、アクリル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、グルコン酸、アジピン酸、ピメリン酸、アシエライン酸、セバチン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸などを挙げることができる。

【0159】

アミノポリカルボン酸としては例えば、イミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、エチレンジアミンモノヒドロキシエチル三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、グリコールエーテル四酢酸、1,2-ジアミノプロパン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、その他特開昭52-25632号公報、同55-67747号公報、同57-102624号公報、および特公昭53-40900号公報に記載の化合物を挙げることができる。

【0160】

有機ホスホン酸としては、例えば米国特許第3,214,454号明細書、同第3,794,591号明細書および西独特許公開第2227369号公報等に記載のヒドロキシアルキリデン-ジホスホン酸やリサーチ・ディスクロージャー第181巻、Item 18170 (1979年5月号) 等に記載の化合物が挙げられる。

アミノホスホン酸としては、例えばアミノトリス（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸等が挙げられるが、その他上記リサーチ・ディスクロージャー 18170、特開昭 57-208554 号公報、同 54-61125 号公報、同 55-29883 号公報、同 56-97347 号公報等に記載の化合物も挙げる事ができる。

【0161】

有機ホスホノカルボン酸としては、例えば特開昭 52-102726 号公報、同 53-42730 号公報、同 54-121127 号公報、同 55-4024 号公報、同 55-4025 号公報、同 55-126241 号公報、同 55-65955 号公報、同 55-65956 号公報および前述のリサーチ・ディスクロージャー 18170 等に記載の化合物を挙げる事ができる。

【0162】

これらの有機および／または無機のキレート剤は、前述のものに限定されるものではない。また、アルカリ金属塩やアンモニウム塩の形で使用してもよい。これらのキレート剤の添加量としては、現像液 1 L あたり好ましくは、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{mol}$ 、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{mol}$ である。

【0163】

さらに、現像液中に銀汚れ防止剤として、例えば特開昭 56-24347 号公報、特公昭 56-46585 号公報、特公昭 62-2849 号公報、特開平 4-362942 号公報、特開平 8-6215 号公報に記載の化合物の他、メルカプト基を 1 つ以上有するトリアジン（例えば特公平 6-23830 号公報、特開平 3-282457 号公報、特開平 7-175178 号公報に記載の化合物）、メルカプト基を 1 つ以上有するピリミジン（例えば 2-メルカプトピリミジン、2、6-ジメルカプトピリミジン、2、4-ジメルカプトピリミジン、5、6-ジアミノ-2、4-ジメルカプトピリミジン、2、4、6-トリメルカプトピリミジン、特開平 9-274289 号公報記載の化合物など）、メルカプト基を 1 つ以上有するピリジン（例えば 2-メルカプトピリジン、2、6-ジメルカプトピリジン、3、5-ジメルカプトピリジン、2、4、6-トリメルカプトピリジン、特開平 7-248587 号公報に記載の化合物など）、メルカプト基を 1 つ以

上有するピラジン（例えば2-メルカプトピラジン、2、6-ジメルカプトピラジン、2、3-ジメルカプトピラジン、2、3、5-トリメルカプトピラジンなど）、メルカプト基を1つ以上有するピリダジン（例えば3-メルカプトピリダジン、3、4-ジメルカプトピリダジン、3、5-ジメルカプトピリダジン、3、4、6-トリメルカプトピリダジンなど）、特開平7-175177号公報に記載の化合物、米国特許第5,457,011号明細書に記載のポリオキシアルキルホスホン酸エステルなどを用いることができる。これらの銀汚れ防止剤は単独または複数の併用で用いることができ、添加量は現像液1Lあたり0.05～1.0mmolが好ましく、0.1～5mmolがより好ましい。

また、溶解助剤として特開昭61-267759号公報記載の化合物を用いることができる。

さらに必要に応じて色調剤、界面活性剤、消泡剤、硬膜剤等を含んでもよい。

【0164】

現像液の好ましいpHは9.0～12.0であり、特に好ましくは9.0～11.0、さらに好ましくは9.5～11.0の範囲である。pH調整に用いるアルカリ剤には通常の水溶性無機アルカリ金属塩（例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等）を用いることができる。

【0165】

現像液のカチオンとしては、ナトリウムイオンに比べてカリウムイオンの方が現像抑制をせず、またフリンジと呼ばれる黒化部のまわりのギザギザが少ない。さらに、濃縮液として保存する場合には一般にカリウム塩のほうが溶解度が高く好ましい。しかしながら、定着液においてはカリウムイオンは銀イオンと同程度に定着阻害をすることから、現像液のカリウムイオン濃度が高いと、ハロゲン化銀写真感光材料により現像液が持ち込まれることにより定着液中のカリウムイオン濃度が高くなり、好ましくない。以上のことから現像液におけるカリウムイオンとナトリウムイオンのmol比率は20:80～80:20の間であることが好ましい。カリウムイオンとナトリウムイオンの比率は、pH緩衝剤、pH調整剤、保恒剤、キレート剤などの対カチオンで、上記の範囲で任意に調整できる。

【0166】

現像液の補充量は、ハロゲン化銀写真感光材料 1 m^2 につき 470 ml 以下であり、 $30\sim 325\text{ ml}$ が好ましい。現像補充液は、現像開始液と同一の組成および／または濃度を有していてもよいし、開始液と異なる組成および／または濃度を有していてもよい。

【0167】

本発明における定着処理剤の定着剤としては、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムアンモニウムが使用できる。定着剤の使用量は適宜変えることができるが、一般には約 $0.7\sim 3.0\text{ mol/L}$ である。

【0168】

本発明における定着液は、硬膜剤として作用する水溶性アルミニウム塩、水溶性クロム塩を含んでもよく、水溶性アルミニウム塩が好ましい。それには例えば塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、カリ明礬、硫酸アルミニウムアンモニウム、硝酸アルミニウム、乳酸アルミニウムなどがある。これらは使用液におけるアルミニウムイオン濃度として、 $0.01\sim 0.15\text{ mol/L}$ で含まれることが好ましい。

なお、定着液を濃縮液または固形剤として保存する場合、硬膜剤などを別パートとした複数のパーツで構成してもよいし、すべての成分を含む一剤型の構成としてもよい。

【0169】

定着処理剤には所望により保恒剤（例えば亜硫酸塩、重亜硫酸塩、メタ重亜硫酸塩などを 0.015 mol/L 以上、好ましくは $0.02\text{ mol/L}\sim 0.3\text{ mol/L}$ ）、 pH 緩衝剤（例えば酢酸、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、リン酸、コハク酸、アジピン酸などを $0.1\text{ mol/L}\sim 1\text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.2\text{ mol/L}\sim 0.7\text{ mol/L}$ ）、アルミニウム安定化能や硬水軟化能のある化合物（例えばグルコン酸、イミノジ酢酸、5-スルホサリチル酸、グルコヘプタン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、シュウ酸、マレイン酸、グリコール酸、安息香酸、サリチル酸、タイロン、アスコルビン酸、グルタル酸、アスパラギン酸、グリシン、システイン、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸やこれらの誘導体およびこれらの塩、糖類などを 0.001

$\text{mol/L} \sim 0.5 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.005 \text{ mol/L} \sim 0.3 \text{ mol/L}$) を含むことができるが、近年の環境保護の点からホウ素系化合物は含まない方がよい。

【0170】

このほか、特開昭 62-78551 号公報に記載の化合物、pH 調整剤（例えば水酸化ナトリウム、アンモニア、硫酸など）、界面活性剤、湿潤剤、定着促進剤等も含むことができる。界面活性剤としては、例えば硫酸化物スルホン酸化物などのアニオン界面活性剤、ポリエチレン系界面活性剤、特開昭 57-6840 号公報記載の両性界面活性剤が挙げられ、公知の消泡剤を使用することもできる。湿潤剤としては、アルカノールアミン、アルキレングリコール等がある。定着促進剤としては、特開平 6-308681 号公報に記載のアルキルおよびアリル置換されたチオスルホン酸およびその塩や、特公昭 45-35754 号公報、同 58-122535 号公報、同 58-122536 号公報記載のチオ尿素誘導体、分子内に 3 重結合を有するアルコール、米国特許第 4,126,459 号明細書記載のチオエーテル化合物、特開昭 64-4739 号公報、特開平 1-4739 号公報、同 1-159645 号公報および同 3-101728 号公報に記載のメルカプト化合物、同 4-170539 号公報に記載のメソイオン化合物、チオシアン酸塩を含むことができる。

【0171】

本発明における定着液の pH は 4.0 以上であることが好ましく、4.5～6.0 であることがより好ましい。定着液の pH は処理により現像液が混入して上昇するが、この場合の pH は、硬膜定着液では 6.0 以下であることが好ましく、5.7 以下であることがより好ましく、また、無硬膜定着液においては 7.0 以下であることが好ましく、6.7 以下であることがより好ましい。

【0172】

定着液の補充量は、ハロゲン化銀写真感光材料 1 m^2 につき 500 ml 以下であることが好ましく、390 ml 以下であることがより好ましく、80～325 ml であることが特に好ましい。補充液は、開始液と同一の組成および／または濃度を有していてもよいし、開始液と異なる組成および／または濃度を有してい

てもよい。

【0173】

定着液は電解銀回収などの公知の定着液再生方法により再生使用することができる。再生装置としては、例えば富士写真フイルム（株）製FS-2000などがある。

また、活性炭などの吸着フィルターを使用して、色素などを除去することも好ましい。

【0174】

本発明における現像および定着処理剤が液剤の場合、例えば特開昭61-73147号公報に記載されたような、酸素透過性の低い包材で保管することが好ましい。さらにこれらの液が濃縮液の場合、所定の濃度になるように、濃縮液1部に対して水0.2～3部の割合で希釈して使用される。

【0175】

本発明における現像処理剤および定着処理剤は固形にしても液剤同様の結果が得られる。以下に固形処理剤について説明する。

本発明では、固形剤として、公知の形態（粉状、粒状、顆粒状、塊状、錠剤、コンパクター、ブリケット、板状、棒状、ペースト状など）を有するものが使用できる。これらの固形剤は、接触して互いに反応する成分を分離するために、水溶性のコーティング剤やフィルムで被覆してもよいし、複数の層構成にして互いに反応する成分を分離してもよく、これらを併用してもよい。

【0176】

被覆剤、造粒助剤としては公知のものが使用できるが、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリスチレンスルホン酸、ビニル系化合物を用いることが好ましい。この他、特開平5-45805号公報カラム2の48行～カラム3の13行目を参考にすることができる。

【0177】

複数の層構成にする場合は、接触しても反応しない成分を互いに反応する成分の間にはさんだ構成にして錠剤やブリケット等に加工してもよいし、公知の形態の成分を同様の層構成にして包装してもよい。これらの方法は、例えば特開昭6

1-259921号公報、同4-16841号公報、同4-78848号公報、同5-93991号公報等に示されている。

【0178】

固形処理剤の嵩密度は、 $0.5 \sim 6.0 \text{ g/cm}^3$ が好ましく、特に錠剤は $1.0 \sim 5.0 \text{ g/cm}^3$ が好ましく、顆粒は $0.5 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ が好ましい。

【0179】

本発明における固形処理剤の製法は、公知のいずれの方法を用いることができる。例えば、特開昭61-259921号公報、特開平4-15641号公報、特開平4-16841号公報、同4-32837号公報、同4-78848号公報、同5-93991号公報、同4-85533号公報、同4-85534号公報、同4-85535号公報、同5-134362号公報、同5-197070号公報、同5-204098号公報、同5-224361号公報、同6-138604号公報、同6-138605号公報、同8-286329号公報等を参考にすることができる。

【0180】

より具体的には転動造粒法、押し出し造粒法、圧縮造粒法、解砕造粒法、攪拌造粒法、スプレードライ法、溶解凝固法、ブリケッティング法、ローラーコンパクティング法等を用いることができる。

【0181】

本発明における固形剤は、表面状態（平滑、多孔質等）や部分的に厚みを変えたり、中空状のドーナツ型にしたりして溶解性を調節することもできる。さらに、複数の造粒物に異なった溶解性を与えたり、溶解性の異なる素材の溶解度を合わせるために、複数の形状をとることも可能である。また、表面と内部で組成の異なる多層の造粒物でもよい。

【0182】

固形剤の包材は、酸素および水分透過性の低い材質が好ましく、包材の形状は袋状、筒状、箱状などの公知のものが使用できる。また、特開平6-242585号公報～同6-242588号公報、同6-247432号公報、同6-24

7 4 4 8 号公報、同 6 - 3 0 1 1 8 9 号公報、同 7 - 5 6 6 4 号公報、同 7 - 5 6 6 6 号公報～同 7 - 5 6 6 9 号公報に開示されているような折り畳み可能な形状にすることも、廃包材の保管スペース削減のためには好ましい。これらの包材は、処理剤の取り出し口にスクリュキャップや、プルトップ、アルミシールをつけたり、包材をヒートシールしてもよいが、このほかの公知のものを使用してもよく、特に限定はしない。さらに環境保全上、廃包材をリサイクルまたはリユースすることが好ましい。

【0 1 8 3】

固形処理剤の溶解および補充の方法としては特に限定はなく、公知の方法を使用することができる。これらの方法としては例えば、攪拌機能を有する溶解装置で一定量を溶解し補充する方法、特開平 9 - 8 0 7 1 8 号公報に記載されているような溶解部分と完成液をストックする部分とを有する溶解装置で溶解し、ストック部から補充する方法、特開平 5 - 1 1 9 4 5 4 号公報、同 6 - 1 9 1 0 2 号公報、同 7 - 2 6 1 3 5 7 号公報に記載されているような自動現像機の循環系に処理剤を投入して溶解・補充する方法、溶解槽を内蔵する自動現像機でハロゲン化銀写真感光材料の処理に応じて処理剤を投入し溶解する方法などがあるが、このほかの公知のいずれの方法を用いることもできる。また処理剤の投入は、人手で行ってもよいし、特開平 9 - 1 3 8 4 9 5 号公報に記載されているような開封機構を有する溶解装置や自動現像機で自動開封、自動投入してもよく、作業環境の点からは後者が好ましい。具体的には取り出し口を突き破る方法、はがす方法、切り取る方法、押し切る方法や、特開平 6 - 1 9 1 0 2 号公報、同 6 - 9 5 3 3 1 号公報に記載の方法などがある。

【0 1 8 4】

現像、定着処理が済んだハロゲン化銀写真感光材料は、ついで水洗または安定化处理される（以下特に断らない限り、安定化处理を含めて水洗といい、これらに使用する液を、水または水洗水という）。水洗に使用される水は、水道水でもイオン交換水でも蒸留水でも安定化液でもよい。これらの補充量は、一般的にはハロゲン化銀写真感光材料 1 m^2 あたり約 8 L ～ 約 1 7 L であるが、それ以下の補充量で行うこともできる。特に 3 L 以下の補充量（0 も含む。すなわち、ため

水水洗)では、節水处理が可能となるのみならず、自動現像機設置の配管を不要とすることもできる。水洗を低補充量で行う場合は、特開昭63-18350号公報、同62-287252号公報等に記載のスクイズローラー、クロスオーバーローラーの洗浄槽を設けることがより好ましい。また、少量水洗時に問題となる公害負荷低減や、水垢防止のために種々の酸化剤(例えばオゾン、過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム、活性ハロゲン、二酸化塩素、炭酸ナトリウム過酸化水素塩など)添加やフィルター濾過を組み合わせてもよい。

【0185】

水洗の補充量を少なくする方法として、古くより多段向流方式(例えば2段、3段等)が知られており、水洗補充量はハロゲン化銀写真感光材料1m²あたり50~200mlが好ましい。この効果は、独立多段方式(向流にせず、多段の水洗槽に個別に新液を補充する方法)でも同様に得られる。

【0186】

さらに、水洗工程に水垢防止手段を施してもよい。水垢防止手段としては公知のものを使用することができ、特に限定はしないが、防ばい剤(いわゆる水垢防止剤)を添加する方法、通電する方法、紫外線または赤外線や遠赤外線を照射する方法、磁場をかける方法、超音波処理する方法、熱をかける方法、未使用時にタンクを空にする方法などがある。これらの水垢防止手段は、ハロゲン化銀写真感光材料の処理に応じてなされてもよいし、使用状況に関係なく一定間隔で行われてもよいし、夜間など処理の行われない期間のみ施してもよい。またあらかじめ水洗水に施しておいて、これを補充してもよい。さらには、一定期間ごとに異なる水垢防止手段を行うことも、耐性菌の発生を抑える上では好ましい。

節水水垢防止装置としては、富士フイルム社製装置AC-1000と水垢防止剤として富士フイルム社製AB-5を用いてもよく特開平11-231485号公報の方法を用いてもよい。

防ばい剤としては特に限定はなく公知のものが使用できる。前述の酸化剤の他例えばグルタルアルデヒド、アミノポリカルボン酸等のキレート剤、カチオン性界面活性剤、メルカプトピリジンオキシド(例えば2-メルカプトピリジン-N-オキシドなど)などがあり、単独使用でも複数の併用でもよい。

通電する方法としては、特開平 3-224685 号公報、同 3-224687 号公報、同 4-16280 号公報、同 4-18980 号公報などに記載の方法が使用できる。

【0187】

このほか、水泡ムラ防止や汚れ転写防止のために、公知の水溶性界面活性剤や消泡剤を添加してもよい。また、ハロゲン化銀写真感光材料から溶出した染料による汚染防止に、特開昭 63-163456 号公報に記載の色素吸着剤を水洗系に設置してもよい。

【0188】

水洗工程からのオーバーフロー液の一部または全部は、特開昭 60-235133 号公報に記載されているように、定着能を有する処理液に混合利用することもできる。また微生物処理（例えば硫黄酸化菌、活性汚泥処理や微生物を活性炭やセラミック等の多孔質担体に担持させたフィルターによる処理等）や、通電や酸化剤による酸化処理をして、生物化学的酸素要求量（BOD）、化学的酸素要求量（COD）、沃素消費量等を低減してから排水したり、銀と親和性のあるポリマーを用いたフィルターやトリメルカプトトリアジン等の難溶性銀錯体を形成する化合物を添加して銀を沈降させてフィルター濾過するなどし、排水中の銀濃度を低下させることも、自然環境保全の観点から好ましい。

【0189】

また、水洗処理に続いて安定化処理する場合もあり、その例として特開平 2-201357 号公報、同 2-132435 号公報、同 1-102553 号公報、特開昭 46-44446 号公報に記載の化合物を含有した浴をハロゲン化銀写真感光材料の最終浴として使用してもよい。この安定浴にも必要に応じてアンモニウム化合物、Bi、Al 等の金属化合物、蛍光増白剤、各種キレート剤、膜 pH 調節剤、硬膜剤、殺菌剤、防ばい剤、アルカノールアミンや界面活性剤を加えることもできる。

【0190】

水洗、安定化浴に添加する防ばい剤等の添加剤および安定化剤は、前述の現象、定着処理剤同様に固形剤とすることもできる。

【0191】

本発明に使用する現像液、定着液、水洗水、安定化液の廃液は焼却処分することが好ましい。また、これらの廃液は例えば特公平7-83867号公報、米国特許第5,439,560明細書等に記載されているような濃縮装置で濃縮液化または固化させてから処分することも可能である。

【0192】

処理剤の補充量を低減する場合には、処理槽の開口面積を小さくして液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。ローラー搬送型の自動現像機については米国特許第3,025,779明細書、同第3,545,971明細書などに記載されており、本明細書においては単にローラー搬送型自動現像機として言及する。この自現機は現像、定着、水洗および乾燥の四工程からなっており、本発明のハロゲン化銀写真感光材料を処理する際も、他の工程（例えば停止工程）を除外しないが、この四工程を踏襲するのが最も好ましい。さらに、現像定着間および／または定着水洗間にリンス浴、水洗槽や洗浄槽を設けてもよい。

【0193】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料を現像処理する際には、処理開始から乾燥後まで（dry to dry）を25～160秒で行うことが好ましく、現像および定着時間は40秒以下であることが好ましく、6～35秒であることがより好ましく、各液の温度は25～50℃が好ましく、30～40℃が好ましい。水洗の温度および時間は0～50℃で40秒以下が好ましい。この方法によれば、現像、定着および水洗されたハロゲン化銀写真感光材料は水洗水を絞りきる、すなわちスクイズローラーを経て乾燥してもよい。乾燥は約40～約100℃で行われ、乾燥時間は周囲の状態によって適宜変えられる。乾燥方法は公知のいずれの方法も用いることができ特に限定はないが、温風乾燥や、特開平4-15534号公報、同5-2256号公報、同5-289294号公報に開示されているようなヒートローラー乾燥、遠赤外線による乾燥などがあり、複数の方法を併用してもよい。

【0194】

【実施例】

以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。また、実施例中の「部」は特に示さない限り質量部を示す。

【0195】

<実施例1>

《乳剤Aの調製》

1液

水	750 ml
ゼラチン	20 g
塩化ナトリウム	3 g
1, 3-ジメチルイミダゾリジン-2-チオン	20 mg
ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム	10 mg
クエン酸	0.7 g

【0196】

2液

水	300 ml
硝酸銀	150 g

【0197】

3液

水	300 ml
塩化ナトリウム	38 g
臭化カリウム	32 g

K_3IrCl_6 (0.005%、KClの20%水溶液)

$6.0 \times 10^{-7} \text{ mol/Agmol}$

$(NH_4)_3[RhCl_5(H_2O)]$

(0.001%、NaClの20%水溶液) $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol/Agmol}$

【0198】

3液に用いる K_3IrCl_6 (0.005%)、 $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ (0.001%)は、粉末をそれぞれ KCl の20%水溶液、 NaCl の20%水溶液に溶解し、40℃で120分間加熱して調製した。

【0199】

38℃、pH4.5に保たれた1液に、2液と3液の各々90%に相当する量を攪拌しながら同時に20分間にわたって加え、0.21 μm の核粒子を形成した。続いて下記4液、5液を8分間にわたって加え、さらに、2液と3液の残りの10%の量を2分間にわたって加え、0.23 μm まで成長させた。さらに、ヨウ化カリウム0.15gを加え5分間熟成し粒子形成を終了した。

【0200】

4液

水	100ml
硝酸銀	50g

【0201】

5液

水	100ml
塩化ナトリウム	13g
臭化カリウム	11g
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (黄血塩)	$8.0 \times 10^{-7} \text{mol/Agmol}$

【0202】

その後、常法にしたがってフロキュレーション法によって水洗した。具体的には、温度を35℃に下げ、下記に示すアニオン性沈降剤-1を3g加え、硫酸を用いてハロゲン化銀が沈降するまでpHを下げた(pH3.2 \pm 0.2の範囲であった)。次に上澄み液を約3L除去した(第一水洗)。さらに3Lの蒸留水を加えてから、ハロゲン化銀が沈降するまで硫酸を加えた。再度上澄み液を3L除去した(第二水洗)。第二水洗と同じ操作をさらに1回繰り返し(第三水洗)で水洗・脱塩行程を終了した。水洗・脱塩後の乳剤にゼラチン45gを加え、pH5.6、pAg7.5に調整し、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム10mg、ベンゼンチオスルフィン酸ナトリウム3mg、チオ硫酸ナトリウム5水和物15

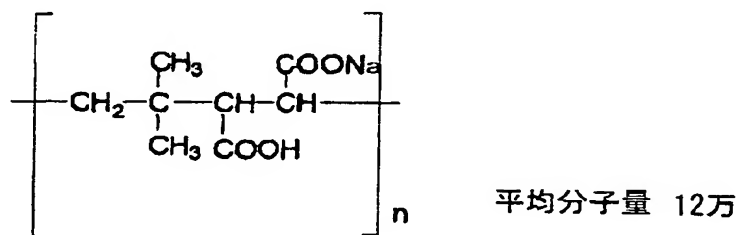
mg と塩化金酸 4.0 mg を加え 55℃ にて最適感度を得るように化学増感を施し、安定剤として 4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデン 100 mg と防腐剤 (ICI (株) 製、プロキセル) 100 mg を加えた。

最終的に臭化銀を 30 mol %、沃化銀を 0.08 mol % 含む平均粒子サイズ 0.24 μm 、変動係数 9% のヨウ塩臭化銀立方体粒子乳剤を得た。最終的に乳剤として、pH = 5.7、pAg = 7.5、電導度 = 40 $\mu\text{S}/\text{m}$ 、密度 = 1.2 ~ 1.25 $\times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、粘度 = 50 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ となった。また、金属錯体が含まれている内部の銀モル量は、全銀量の 92.5% であった。

【0203】

【化44】

アニオン性沈降剤-1



【0204】

《乳剤Bの調製》

乳剤Aに対し、臭化銀を 55 mol %、平均粒子サイズ 0.21 μm 、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (黄血塩) のドーピング量を 3.0 $\times 10^{-5} \text{ mol}/\text{Ag mol}$ に変更する以外は乳剤Aと同様に調製した。なお、ハロゲン組成の調整は 3 液、および 5 液の塩化ナトリウム、臭化カリウムの添加量を、粒子サイズの調整は 1 液の塩化ナトリウムの添加量、調製温度を変更することにより行った。

【0205】

《塗布液の作製》

本実施例で調製するハロゲン化銀写真感光材料は、両面が塩化ビニリデンを含

む防湿層下塗りからなる下記に示すポリエチレンテレフタレートフィルム支持体の一面に、UL層／乳剤層／保護層下層／保護層上層を形成し、その反対面に導電層／バック層を形成した構造を有する。

以下に各層を形成するために用いた塗布液の組成を示す。

【0206】

UL層塗布液

ゼラチン	0.5 g/m ²
ポリエチルアクリレートラテックス	150 mg/m ²
化合物 (Cpd-7)	40 mg/m ²
化合物 (Cpd-14)	10 mg/m ²
5-メチルベンゾトリアゾール	20 mg/m ²
防腐剤 (ICI (株) 製、プロキセル)	1.5 mg/m ²

【0207】

乳剤層塗布液

乳剤 (表1に記載される種類)	2.9 g/m ² となる量
分光増感色素 (SD-1)	$5.7 \times 10^{-4} \text{ mol / Ag mol}$
KBr	$3.4 \times 10^{-4} \text{ mol / Ag mol}$
化合物 (Cpd-1)	$2.0 \times 10^{-4} \text{ mol / Ag mol}$
化合物 (Cpd-2)	$2.0 \times 10^{-4} \text{ mol / Ag mol}$
化合物 (Cpd-3)	$8.0 \times 10^{-4} \text{ mol / Ag mol}$
4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラアザインデン	$1.2 \times 10^{-4} \text{ mol / Ag mol}$
ハイドロキノン	$1.2 \times 10^{-2} \text{ mol / Ag mol}$
クエン酸	$3.0 \times 10^{-4} \text{ mol / Ag mol}$
5-メチルベンゾトリアゾール	20 mg/m ²
ヒドラジン化合物 (Cpd-4)	$6.0 \times 10^{-4} \text{ mol / Ag mol}$
造核促進剤 (Cpd-5)	$5.0 \times 10^{-4} \text{ mol / Ag mol}$
2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ- 1, 3, 5-トリアジンナトリウム塩	90 mg/m ²

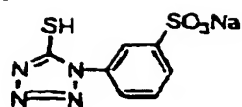
水性ラテックス (C p d - 6) 100 mg/m^2
ポリエチルアクリレートラテックス 150 mg/m^2
コロイダルシリカ (粒子サイズ $10 \mu\text{m}$) ゼラチンに対して 15 質量%
化合物 (C p d - 7) ゼラチンに対して 4 質量%
メチルアクリレートと 2-アクリルアミド-
2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩と
2-アセトキシエチルメタクリレートのラテックス共重合体
(質量比 88 : 5 : 7) 150 mg/m^2
コアシェル型ラテックス
(コア: スチレン/ブタジエン共重合体 (質量比 37 / 63) 、
シェル: スチレン/2-アセトキシエチルアクリレート
(質量比 84 / 16) 、コア/シェル比 = 50 / 50) 150 mg/m^2
クエン酸を用いて塗布液 pH を 5.6 に調整した。

このようにして調製した乳剤層塗布液を下記支持体上に銀量 2.9 g/m^2 、
ゼラチン量 1.2 g/m^2 になるように塗布した。

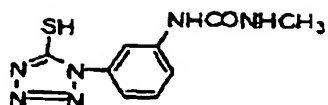
【0208】

【化 4 5】

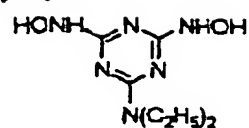
Cpd-1



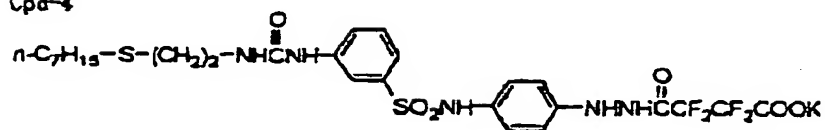
Cpd-2



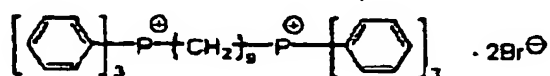
Cpd-3



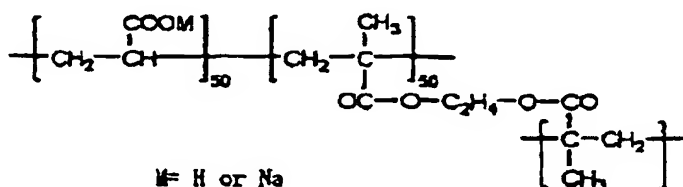
Cpd-4



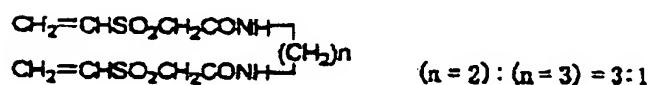
Cpd-5



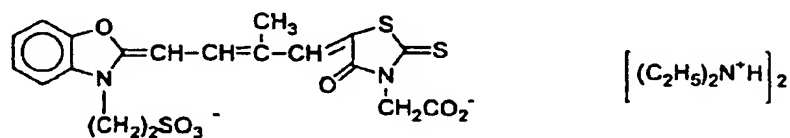
cpd-6



Cpd-7



分光増感色素(SD-1)



【0209】

保護層下層塗布液

ゼラチン

0.5 g/m²

化合物 (Cpd-12)

15 mg/m²

1,5-ジヒドロキシ-2-ベンズアルドキシム

10 mg/m²

ポリエチルアクリレートラテックス

150 mg/m²

化合物 (Cpd-13)

3 mg/m²

化合物 (C p d - 20) 5 m g / m²

防腐剤 (I C I (株) 製、プロキセル) 1. 5 m g / m²

【0210】

保護層上層塗布液

ゼラチン 0. 3 g / m²

平均 3. 5 μ m の不定形シリカマット剤 2 5 m g / m²

化合物 (C p d - 8) (ゼラチン分散物) 2 0 m g / m²

粒子サイズ 10 ~ 20 μ m のコロイダルシリカ

(日産化学製、スノーテックス C) 3 0 m g / m²

化合物 (C p d - 9) 5 0 m g / m²

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2 0 m g / m²

化合物 (C p d - 10) 2 0 m g / m²

化合物 (C p d - 11) 2 0 m g / m²

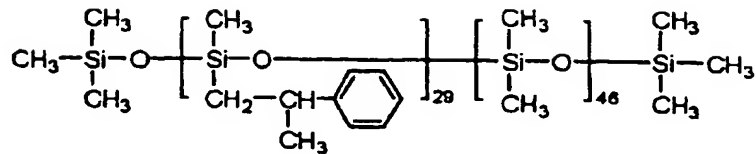
防腐剤 (I C I (株) 製、プロキセル) 1 m g / m²

なお、各層の塗布液には、下記増粘剤-Zを加えて粘度調整した。

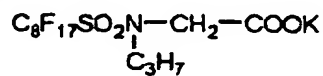
【0211】

【化 4 6】

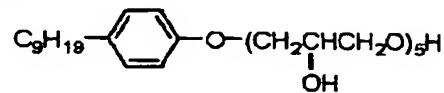
Cpd-8



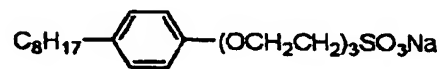
Cpd-9



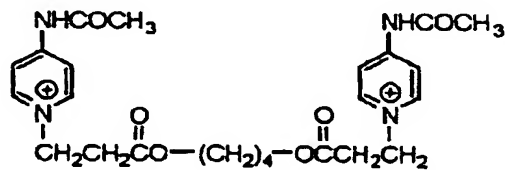
Cpd-10



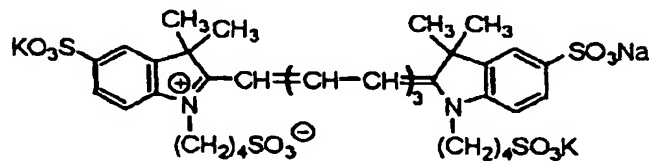
Cpd-11



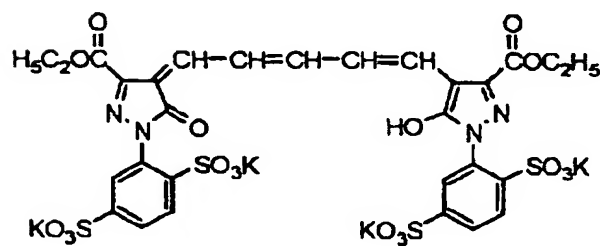
Cpd-12



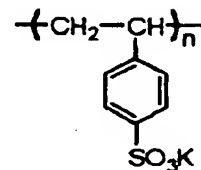
Cpd-13



Cpd-14



増粘剤-Z



【0212】

バック層塗布液

ゼラチン

3.3 g/m²

化合物 (Cpd-15)

40 mg/m²

化合物 (Cpd-16)

20 mg/m²

化合物 (Cpd-17)

90 mg/m²

化合物 (C p d - 18)	40 mg / m ²
化合物 (C p d - 19)	26 mg / m ²
1, 3 - ジビニルスルホニル - 2 - プロパノール	60 mg / m ²
ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒子サイズ 6.5 μm)	30 mg / m ²
流動パラフィン	78 mg / m ²
化合物 (C p d - 7)	120 mg / m ²
化合物 (C p d - 20)	5 mg / m ²
コロイダルシリカ (粒子サイズ 10 μm)	ゼラチンに対して 15 質量%
硝酸カルシウム	20 mg / m ²
防腐剤 (I C I (株) 製、プロキセル)	12 mg / m ²

【0213】

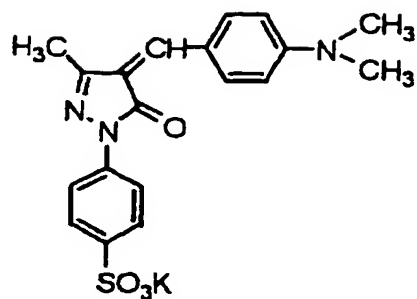
導電層塗布液

ゼラチン	0.1 g / m ²
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	20 mg / m ²
S n O ₂ / S b (9 / 1 質量比、 平均粒子サイズ 0.25 μm)	200 mg / m ²
防腐剤 (I C I (株) 製、プロキセル)	0.3 mg / m ²

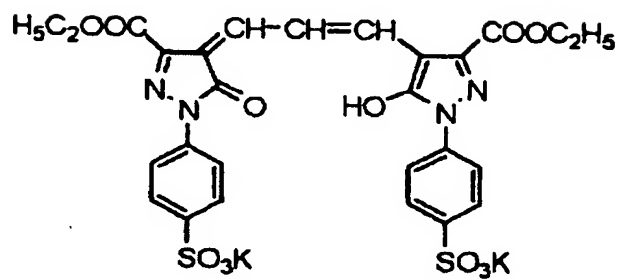
【0214】

【化 4 7】

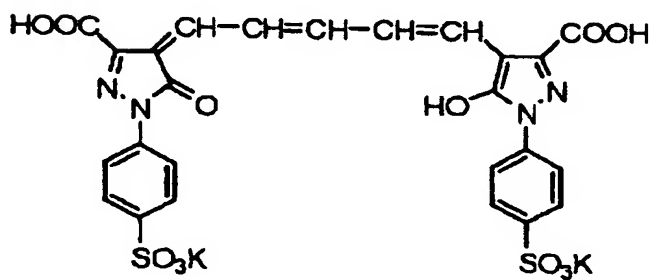
Cpd-15



Cpd-16



Cpd-17



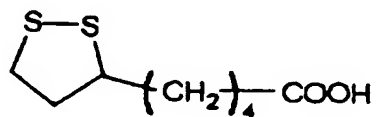
Cpd-18



Cpd-19



Cpd-20



【0215】

《支持体》

(調製例1; ポリエチレンテレフタレートフィルム)

モンモリロナイト (クニミネ工業 (株) 製、クニピアF) 4 g を 200 ml の水に分散させ、これに n-ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド 2.5 g を加え、ホモキサナーで1時間分散した。これを水で充分洗浄しながらメンブレンフィルターを用いて吸引濾過し、100℃で24時間真空乾燥し、有機アンモニウム塩で被覆したモンモリロナイト (A) を得た。

テレフタル酸1モルに対してエチレングリコールを1.6モルの割合で仕込み、さらに上記有機化合物で被覆したモンモリロナイト (クニミネ工業 (株) 製、クニピアF) を理論生成ポリマー量100重量部に対して2重量部となるように仕込んだ。255℃で2時間反応を行い、ビスヒドロキシエチルテレフタレートの主成分とするオリゴマーを生成した。その後、触媒として三酸化アンチモンをテレフタル酸のモル数に対して100 ppm 添加し、減圧下、275℃で4時間反応を行い、取り出し口から熔融ポリマーを排出し、これを冷却してカットしペレットとした。

このペレットを80℃で10時間乾燥後、押出機に投入し、270℃で加熱熔融した後、Tダイのダイオリフィスからシート状に押し出し、表面温度10℃の冷却ドラムに巻きつけて冷却し、未延伸フィルムを調製した。次に、未延伸フィルムを延伸温度90℃で縦方向に3倍ロール延伸した後、テンターで横方向に3.3倍延伸し、次いで5%の弛緩率で、230℃で熱処理し、厚み175 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルム (PET-A) を得た。

【0216】

(調製例2; ポリエチレンナフタレートフィルム)

テレフタル酸の代わりに2,6-ナフタレン酸を使用した以外は、上記調製例1と同様にしてポリエチレン-2,6-ナフタレートのペレットを作製し、熔融温度を290℃に変更し、添加フィラーおよびその他の条件は調製例1と同様にしてポリエチレンナフタレートフィルム (PEN-A) を得た。

【0217】

(調製例 3 ; シンジオタクチック)

(1) トリメチルアルミニウムと水との接触生成物の調製

アルゴン置換した内容積 500 ml のガラス製容器に、硫酸銅 5 水塩 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 17.8 g (71 ミリモル)、トルエン 200 ml およびトリメチルアルミニウム 24 ml (250 ミリモル) を入れ、40℃で8時間反応させた。その後固体部分を除去して得られた溶液から、さらに、トルエンを室温下で減圧留去して接触生成物 6.7 g を得た。この接触生成物の分子量を凝固点降下法によって測定したところ 610 であった。

【0218】

(2) スチレン系重合体の製造

内容積 2 リットルの反応容器に、精製スチレン 950 ml および p-メチルスチレン 50 ml、上記 (1) で得られた接触生成物をアルミニウム原子として 5 ミリモル、トリイソブチルアルミニウムを 5 ミリモル、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド 0.025 ミリモルを用いて 90℃で5時間重合反応を行った。反応終了後、生成物を水酸化ナトリウムのメタノール溶液で触媒成分を分解後、メタノールで繰返し洗浄後、乾燥して重合体 308 g を得た。得られた共重合体は、共シンジオタクチック構造で p-メチルスチレン単位を 9.5 モル% 含むことが ^{13}C -NMR により確認できた。また重量平均分子量は 438,000、重量平均分子量/数平均分子量は 2.51 であった。

【0219】

(2) で製造されたスチレン系重合体と上記有機化合物で被覆したモンモリロナイト (クニミネ工業 (株) 製、クニピア F) を理論生成ポリマー量 100 重量部に対して 2 重量部となるように仕込み、150℃にて減圧、乾燥後、ベント付単軸押出機にてペレット化し、このペレットを 130℃の熱風中攪拌しながら結晶化させた。この結晶化ペレット中のスチレンモノマー含有量は 1,100 ppm であった。次に、このペレットをフィルターの内在する押出機の先端に T-ダイを取り付けた装置で押出した。このときの熔融温度は 300℃であった。この熔融状態のシートを静電密着法を用いて厚み 1400 μm の透明な結晶化度 9% のシートに成形した。得られたシートを縦方向に 110℃で 3.5 倍、120℃

で横方向に4倍に延伸し、240℃で固定緊張状態で10秒、5%制限収縮下で20秒熱処理した。得られたフィルムの厚みは175 μm 、ヘイズ1.0%であった。

【0220】

得られた支持体（SPS支持体）の両面を、グロー放電処理を下記条件で実施した。断面が直径2cm、長さ150cmの円柱状で冷媒流路となる中空部を持つ棒状電極を、10cm間隔に4本絶縁板状に固定した。この電極板を真空タンク内に固定し、この電極面から15cm離れ、電極面に正対するように2軸延伸フィルムを走行させ、2秒間の表面对処が行われるように速度をコントロールした。フィルムが電極を通過する直前に、フィルムが直径50cmの温度コントロール付き加熱ロールに3/4周接触するように加熱ロールを配置し、さらに加熱ロールと電極ゾーンの間フィルム面に熱電対温度計を接触させることによりフィルム面温度を115℃にコントロールした。真空槽内の圧力は0.2 Torr、雰囲気気体内の H_2O 分圧は75%で行った。放電周波数は30 KHz、出力2500W、処理強度は0.5KV・A・分/ m^2 で行った。放電処理後の支持体が巻き取られる前に表面温度が30℃になるように、直径50cmの温度コントローラー付き冷却ロールに接触させ巻き取った（SPS-A）。

【0221】

（調製例4：その他の本発明の支持体）

表1に記載されるその他の本発明の支持体は、支持体調製時に添加するフィラーの分散時間を表1に示す通りに変更した点を除いて調製例1～3と同様の方法を実施することにより作製した。

【0222】

（調製例5：比較用の支持体）

支持体調製時にフィラーを添加しない点を除いて、調製例1～3と同様の方法で比較用の支持体を作製した。

【0223】

（支持体への下塗）

上記支持体（厚み175 μm ）の両面に下記組成の下塗層第1層塗布液、およ

び下塗層第2層塗布液を支持体に近い側から順に第1層、第2層を塗布した。

【0224】

下塗層1層塗布液

コアーシェル型塩化ビニリデン共重合体①	15 g
2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン	0.25 g
ポリスチレン微粒子 (平均粒子サイズ $3\ \mu\text{m}$)	0.05 g
化合物 (Cpd-21)	0.20 g
コロイダルシリカ (日産化学 (株) 製、 スノーテックス ZL、粒子サイズ $70\sim 100\ \mu\text{m}$)	0.12 g
水	合計量が $100\ \text{g}$ になる量

さらに、10質量%のKOHを加え、 $\text{pH}=6$ に調整した塗布液を乾燥温度 180°C で2分間乾燥した後の乾燥膜厚が $0.9\ \mu\text{m}$ になる様に塗布した。

【0225】

下塗層2層塗布液

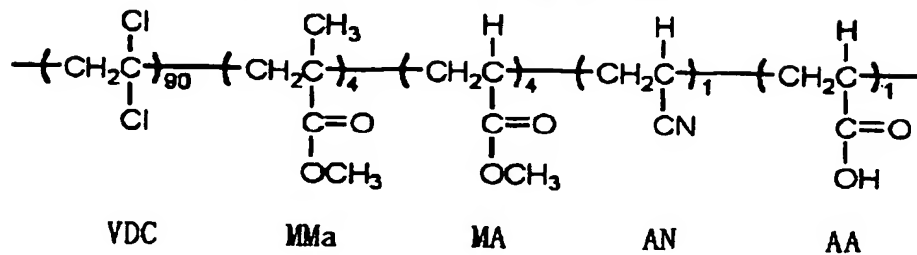
ゼラチン	1 g
メチルセルロース	0.05 g
化合物 (Cpd-22)	0.02 g
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$	0.03 g
防腐剤 (ICI (株) 製、プロキセル)	$3.5 \times 10^{-3}\ \text{g}$
酢酸	0.2 g
水	合計量が $100\ \text{g}$ になる量

この塗布液を乾燥温度 170°C で2分間乾燥した後の乾燥膜厚が $0.1\ \mu\text{m}$ になる様に塗布した。

【0226】

【化 4 8】

コア-シェル型塩化ビニリデン共重合体①

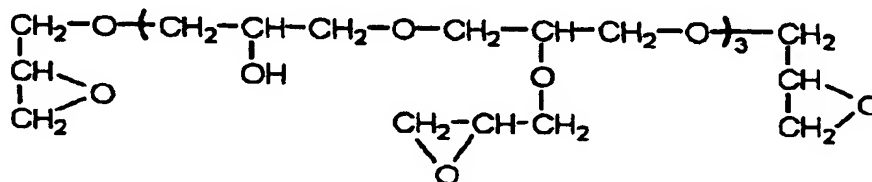


Core : VDC /MMA /MA (80質量%)

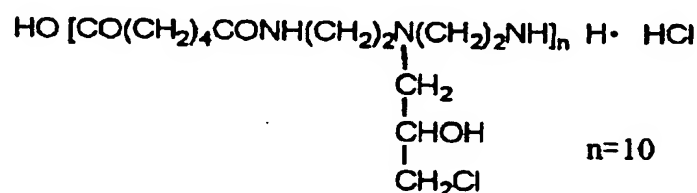
Shell : VDC /AN/AA (20質量%)

平均粒子サイズ : 70 nm

化合物 (Cpd-21)



化合物 (Cpd-22)



【0227】

《支持体上への塗布方法》

上記下塗層を施した支持体上に、まず乳剤面側として支持体に近い側よりUL層、乳剤層、保護層下層、保護層上層の順に4層を、35℃に保ちながらスライドコート方式により硬膜剤液を加えつつ同時重層塗布し、冷風セットゾーン(5℃)を通過させた後、乳剤面とは反対側に支持体に近い側より、導電層、バック層の順に、カーテンコート方式により硬膜剤液を加えながら同時重層

塗布し、冷風セットゾーン（5℃）を通過させた。各々のセットゾーンを通過した時点では、塗布液は十分なセット性を示した。引き続き乾燥ゾーンにて両面を同時に下記乾燥条件にて乾燥した。なお、バック面側を塗布した後、巻き取りまではローラー、その他には一切無接触の状態で搬送した。この時の塗布速度は200m/minであった。

【0228】

《乾燥条件》

セット後、水／ゼラチンの質量比が800%になるまで30℃の乾燥風で乾燥し、800%から200%になるまでを35℃相対湿度30%の乾燥風で乾燥させ、そのまま風を当て、表面温度34℃となった時点（乾燥終了と見なす）から30秒後に、48℃相対湿度2%の空気で1分間乾燥した。この時、乾燥時間は乾燥開始から水／ゼラチン比800%までが50秒、800%から200%までが35秒、200%から乾燥終了までが5秒であった。

【0229】

このハロゲン化銀写真感光材料を25℃相対湿度55%で巻き取り、次いで同環境下で裁断し、6時間調湿したバリアー袋に、25℃相対湿度50%で8時間調湿した後、25℃相対湿度50%で2時間調湿してある厚紙と共に密閉し、表1に示すサンプルNo. 1～18を作製した。

バリアー袋内の湿度を測定したところ45%であった。また、得られた試料の乳剤層側の膜面pHは5.5～5.8、バック側の膜面pHは6.0～6.5であった。なお、乳剤層側およびバック層側の吸収スペクトルは図1に示す通りであった。

【0230】

《評価》

＜下塗り層中のフィラーの厚みおよびアスペクト比の測定＞

測定する粒子を含みかつ縦横方向の少なくともどちらかに3.2倍以上延伸したフィルムをミクロトームでスライスし、切片を日立製作所製透過型電子顕微鏡（TEM H-800型）で2～3万倍で観察し、その切片に見える少なくとも30個以上の粒子の板径と厚みを測定して、その比をアスペクト比とした。

【 0 2 3 1 】

< 寸法変化率の測定 >

得られたサンプルについて、部屋の環境湿度が変化した場合の寸法変化を次の方法で測定した。試料に 2 0 0 mm の間隔を置いて直径 8 mm の孔を 2 個あけ、下記現像処理を行った。処理済み試料を 2 5 ℃、相対湿度 6 0 % の部屋に 2 4 時間放置した後、1 / 1 0 0 0 mm 精度のピンゲージ法を用いて 2 個の孔の間隔を 2 5 ℃、相対湿度 6 0 % の部屋で正確に測定した。この時の長さを X mm とした。次いで、処理済み試料を 2 5 ℃、相対湿度 4 0 % の部屋に即座に移し、1 5 分後および 4 時間放置した後の長さを Y mm とした。部屋の環境湿度が変化した場合の寸法変化率 (%) を $(Y - X) \times 100 / 200$ (%) で評価した。

【 0 2 3 2 】

< 現像処理方法 >

現像液（富士写真フイルム（株）製、Q R - D 1）と定着液（富士写真フイルム（株）製、N F - 1）を使用し、自動現像機（富士写真フイルム（株）製、F G - 6 8 0 A G）を用い、3 5 ℃ 3 0 秒の現像条件で処理した。その時の乾燥温度は 4 5 ℃であった。

【 0 2 3 3 】

【表 1】

サンプル No.	乳剤	支持体				寸法変化率(%)		備考
		種類	フィラー			15分後	4時間後	
			分散時間(hr)	厚み(nm)	アスペクト比			
1	A	PET-A	1.0	1.7	1000	0.000	-0.003	本発明
2	B	PET-A	1.0	1.7	1000	0.000	-0.003	本発明
3	B	PET-B	1.5	1.5	500	0.000	-0.002	本発明
4	B	PET-C	2.0	1.2	250	0.000	-0.002	本発明
5	B	PET-D	4.0	1.1	100	0.000	-0.002	本発明
6	B	PET-F	0.0	100.0	1	-0.002	-0.007	本発明
7	A	PEN-A	1.0	1.7	1000	-0.001	-0.005	本発明
8	B	PEN-A	1.0	1.7	1000	-0.001	-0.005	本発明
9	B	PEN-B	4.0	1.1	100	-0.001	-0.005	本発明
10	A	SPS-A	1.0	1.7	1000	0.000	-0.002	本発明
11	B	SPS-A	1.0	1.7	1000	0.000	-0.002	本発明
12	B	SPS-B	1.5	1.5	500	0.000	-0.002	本発明
13	B	SPS-C	2.0	1.2	250	0.000	-0.002	本発明
14	B	SPS-D	4.0	1.1	100	0.000	-0.002	本発明
15	B	SPS-F	0.0	100.0	1	-0.002	-0.007	本発明
16	B	PET	—	—	—	-0.002	-0.011	比較例
17	B	PEN	—	—	—	-0.002	-0.011	比較例
18	B	SPS	—	—	—	-0.002	-0.009	比較例

【0234】

<評価結果>

支持体中にフィラーを含む本発明のサンプル(No. 1～15)は、優れた寸法安定性を有していた。特に、フィラーの厚みが0.5～5nmでアスペクト比が50～10000の範囲であるサンプルNo. 1～5、7～14が優れている。

支持体にフィラーを含まないサンプルNo. 16～18は、寸法安定性が劣っていた。

【0235】

【発明の効果】

本発明によれば、寸法安定性に優れたハロゲン化銀写真感光材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施態様に係るハロゲン化銀写真感光材料について、乳剤層側およびバック層側の吸収スペクトルを示したものである。

【符合の説明】

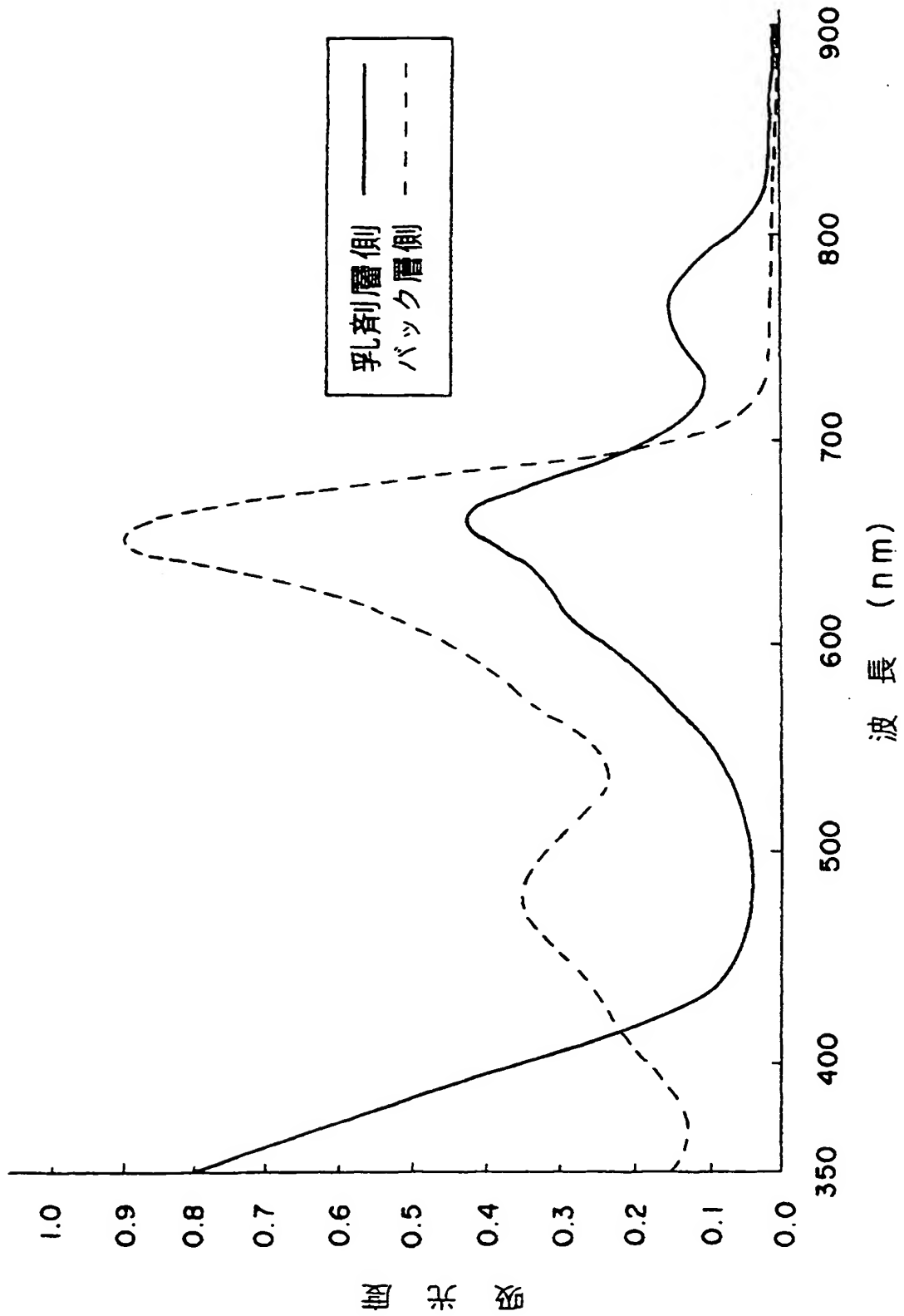
縦軸は吸光度(0.1間隔)を示し、横軸は350nm～900nmまでの波

長を示す。実線は乳剤層側の吸収スペクトルを示し、破線はバック層側の吸収スペクトルを示す。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安定な処理システムにおいて寸法安定性が良好なハロゲン化銀写真感光材料を提供すること。

【解決手段】 支持体上に少なくとも 1 層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該支持体がフィラーを含むことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 5 1 2 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社